

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ALISSON MEIER

**SINTERIZAÇÃO POR PLASMA DE AÇO ABNT 410 LHC
EM ATMOSFERAS CONTENDO CARBONO**

CURITIBA

2013

ALISSON MEIER

**SINTERIZAÇÃO POR PLASMA DE AÇO ABNT 410 LHC
EM ATMOSFERAS CONTENDO CARBONO**

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica do Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná, área de concentração Manufatura.

Orientador: Prof. Dr. Sílvio Francisco Brunatto

CURITIBA

2013

TERMO DE APROVAÇÃO

ALISSON MEIER

SINTERIZAÇÃO POR PLASMA DE AÇO ABNT 410 LHC EM ATMOSFERAS CONTENDO CARBONO

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica do Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná, área de concentração Manufatura.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Márcio Mafra
UTFPR

Prof. Dr. Sergio Luiz Henke
UFPR

Prof. Dr. Rodrigo Perito Cardoso
UFPR

Dr. Silvio Francisco Brunatto
UFPR/PG-MEC
Presidente

Curitiba, 27 de fevereiro de 2013.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Silvio Francisco Brunatto, pela orientação, dedicação, incentivo e confiança em mim depositada.

A todos os professores que direta ou indiretamente me apoiaram com suas sugestões e amizade, contribuindo para a realização deste trabalho.

À minha esposa Mônica e pelo apoio, paciência, colaboração, motivação e compreensão principalmente nos momentos difíceis.

Às minhas filhas Ranara e Heloísa por aceitarem meu afastamento durante o período deste trabalho.

Aos meus pais Adelino e Juliane pela educação que recebi e pela formação de meu caráter.

Ao colega de laboratório Adriano Davi dos Anjos pelo companheirismo.

Aos meus grandes amigos Cleberson Jean de Sousa e Dionei Concer que me apoiaram ao longo do curso e estiveram presentes em muitos momentos difíceis.

Ao meu amigo Aécio Fernando Mendes, que me cedeu o aço ABNT 410 LHC da Hoganas, por intermédio da Metaldyne e da Bosch.

Ao LAMIR (Laboratório de Análise de Minerais e Rochas) especialmente ao Geólogo Rodrigo Secchi, pela realização da análise de difração de raios X.

À Universidade Federal do Paraná, pela oportunidade.

A todos aqueles que, de uma maneira ou de outra, também contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho.

Obrigado

Alisson Meier

EPÍGRAFE

Nunca deixe alguém te dizer que você não pode fazer alguma coisa... Se você tem um sonho, você tem que protegê-lo. As pessoas não conseguem fazer alguma coisa elas mesmas, e eles querem dizer que você também não consegue. Se você quer alguma coisa, vá atrás.

Chris Gardner

RESUMO

O presente trabalho apresenta o estudo da sinterização por plasma de aço inoxidável martensítico ABNT 410 LHC em atmosferas contendo carbono e/ou nitrogênio. Objetiva-se determinar as potencialidades de se realizar simultaneamente a sinterização e os tratamentos superficiais de nitretação, cementação e carbonitretação por plasma, os quais são normalmente executados posteriormente à etapa de sinterização, bem como determinar seus respectivos efeitos nas propriedades e características do material tratado. O tratamento em atmosfera contendo nitrogênio, constituindo-se na condição de Sinterização-Nitretação foi realizado na temperatura de 1100 °C, tempo de 60 minutos e fluxo 480 sccm ($\text{cm}^3/\text{minuto}$). Por sua vez, os tratamentos em atmosferas contendo carbono foram realizados na temperatura de 1100 °C e tempo de 60 minutos, para quatro condições distintas, a saber: a) Sinterização-Carbonitretação na mistura gasosa de 99% ($60\% \text{ N}_2 + 20\% \text{ Ar} + 20\% \text{ H}_2$) + 1,0% CH_4 ; b) Sinterização-Cementação na mistura gasosa de 99% ($80\% \text{ Ar} + 20\% \text{ H}_2$) + 1,0% CH_4 , sob fluxo de 480 sccm; c) Sinterização-Cementação a baixo fluxo, usando-se 120 sccm; e d) Sinterização-Cementação em atmosfera de baixo H_2 , na mistura de 94% $\text{Ar} + 5\% \text{ H}_2 + 1\% \text{ CH}_4$. As amostras sinterizadas por plasma foram caracterizadas por Microscopia Ótica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise por Microsonda de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS), Difratometria de Raios-X (DRX) e microdureza. Os resultados indicam aumentos de dureza superficial relativamente pequenas na amostra sinterizada quando do uso de atmosferas contendo nitrogênio, comparados aos verificados quando do uso de atmosferas contendo carbono. Por sua vez, o uso de CH_4 na atmosfera de sinterização por plasma possibilita a cementação simultânea da amostra durante a sinterização, constituindo-se num potencial ganho do processamento de materiais assistido por plasma quando comparado à técnica de sinterização convencional, na qual o plasma não está presente.

Palavras-chaves: Sinterização por plasma. Sinterização-Cementação por plasma. Sinterização-Nitretação por plasma. Sinterização-Carbonitretação por Plasma. Aço inoxidável martensítico ABNT 410 LHC.

ABSTRACT

This work presents the study of ABNT 410 LHC martensitic stainless steel plasma sintering in atmospheres containing carbon and/or nitrogen, aiming to determine the potential to simultaneously perform the sintering and the nitriding, carburizing and carbonitriding plasma assisted treatments, which are typically carried out after the sintering step, and their effects on the properties and characteristics of the treated materials. The treatment in atmosphere containing nitrogen, comprising the Sintering-Nitriding condition was carried out at 1100°C, time of 60 minutes and gas flow of 480 sccm. The treatments in atmosphere containing carbon were performed at the temperature of 1100 °C, for time of 60 minutes, and four different conditions, namely: a) Sintering-Carbonitriding in the gaseous mixture of 99% (60% N₂ + 20% Ar + 20% H₂) + 1.0% CH₄; b) Sintering-Carburizing in the gas mixture of 99% (80% Ar + 20% H₂) + 1.0% CH₄, under flow of 480 sccm; c) Sintering-Carburizing in low-flow at 120 sccm; and d) Sintering-Carburizing in low-H₂ atmosphere, in the gas mixture of 94% Ar + 5% H₂ + 1.0% CH₄. The processed samples were characterized by Optical Microscopy (OM), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-rays Microprobe Analysis (EDS), X-Rays Diffractometry (XRD), and Microhardness. Results indicate relatively slight increase in the surface hardness for samples sintered at atmosphere containing nitrogen. Differently, significant surface hardness increase was observed for samples sintered at atmosphere containing carbon. In turn, the use of CH₄ in the atmosphere allows the simultaneous carburizing of the pressed sample during the plasma sintering, thereby constituting a potential gain of the plasma assisted material processing, when confronted with the conventional sintering technique, in which the plasma is not present.

Keywords: Plasma sintering. Plasma sintering-carburizing. Plasma sintering-nitriding. Plasma sintering-carbonitriding. ABNT 410 LHC martensitic stainless steel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Distribuição de usuários de pós metálicos no mundo em 2007 (PALLINI, 2009)	16
Figura 2 - Comparação de utilização de MP em veículos em 1995 e em 2009 (PALLINI, 2009)	17
Figura 3 - Representação esquemática das principais etapas do processo de fabricação de componentes mecânicos ferrosos via MP: (a) pela MPC; e (b) pela TFP (BRUNATTO, 2000)	18
Figura 4 - Região de contato entre partículas. (a) antes da sinterização; (b) formação dos “necks”; (c) arredondamento e coalescimento dos poros (FUCHS, 2008)	21
Figura 5 - Esquema de formação da camada passiva em uma superfície que sofre um riscamento (PORTO, 2010)	22
Figura 6 - Diagrama de equilíbrio de fase Fe-Cr (Adaptado de LIPPOLD, 2005)	22
Figura 7 - Efeito do carbono e do nitrogênio na estabilidade do campo austenítico do sistema Fe-Cr (Adaptado de LIPPOLD, 2005)	24
Figura 8 - Diagrama pseudo-binário Fe-C-Cr para a composição fixa de 13% Cr, em peso, apresentando a linha indicativa do teor de carbono nominal de um aço do tipo 410 (sendo C_1 = carboneto $(Cr,Fe)_{23}C_6$; e C_2 = carboneto $(Cr,Fe)_7C_3$) (Adaptado de LIPPOLD, 2005)	25
Figura 9 - Diagrama de transformação isotérmica para o aço ABNT 410 (Adaptado de LIPPOLD, 2005)	26
Figura 10 - Distribuição do potencial do plasma (parte inferior da figura) e o mecanismo de troca de carga na bainha dos eletrodos (parte superior da figura) de acordo com (CHAPMAN, 1980, após BRUNATTO, 2000)	31
Figura 11 - Esquema do processo da nitretação a plasma (Adaptado de: http://www.ifi.unicamp.br/~alvarez/Plasma-LIITS/introducao_a_nitretacao.htm#nitretacao) 2011	35
Figura 12 - Desenho esquemático do reator de plasma (adaptado de Hammes, 2006)	46
Figura 13 - Curvas de resfriamento das amostras sinterizadas, submetidas a resfriamentos sob condições de alto fluxo de mistura gasosa. Incluiu-se o “nariz” da curva de transformação da austenita em ferrita, de acordo com Lippold (2005)	48
Figura 14 - Espectro obtido por microsonda e tabela indicando a composição química do pó utilizado, determinado em uma amostra a verde típica	51
Figura 15 - DRX obtido para amostra a verde do aço ABNT 410 LHC	52
Figura 16 - Micrografias obtidas para diferentes aumentos em microscópio ótico, apresentando detalhes da microestrutura do ABNT 410 LHC sinterizada com atmosfera contendo nitrogênio para tempo de 60 minutos e temperatura de 1100 °C: a) 500x; e b) 100x	53
Figura 17 - MEV do aço ABNT 410 LHC, após sinterização de 60 minutos e temperatura de 1100 °C, com aumento de 500x	54

Figura 18 -	Difratograma da amostra nitretada na mistura gasosa de 60% N ₂ + 20% Ar + 20% H ₂ por 60 minutos a 1100 °C, com controle de resfriamento sob alto fluxo de gás	55
Figura 19 -	Perfil de microdureza da amostra nitretada na mistura gasosa de 60% N ₂ + 20% Ar + 20% H ₂ por 60 minutos a 1100 °C com controle de resfriamento sob alto fluxo de gás	56
Figura 20 -	Micrografia típica da amostra submetida ao tratamento sinterização-carbonitretação	57
Figura 21 -	Aspecto da superfície de amostra sinterizada-carbonitretada na mistura gasosa de 99% (60% N ₂ + 20% Ar + 20% H ₂) + 1,0% CH ₄ , em volume	58
Figura 22 -	Difratograma da amostra carbonitretada na mistura gasosa de 99% (60% N ₂ + 20% Ar + 20% H ₂) + 1,0% CH ₄	58
Figura 23 -	Micrografia típica da amostra submetida ao tratamento cementação	60
Figura 24 -	Aspecto da superfície de amostra sinterizada-cementada na mistura gasosa base de 99% (80% Ar + 20% H ₂) + 1,0% CH ₄	61
Figura 25 -	Difratograma da amostra cementada na mistura gasosa base de 99% (80% Ar + 20% H ₂) + 1,0% CH ₄	61
Figura 26 -	Micrografia típica da amostra submetida ao tratamento cementação a baixo fluxo (120sccm)	63
Figura 27 -	Aspecto da superfície de amostra sinterizada-cementada a baixo fluxo na mistura gasosa base de 99% (80% Ar + 20% H ₂) + 1,0% CH ₄ e fluxo de 120 sccm	64
Figura 28 -	Difratograma da amostra cementada a baixo fluxo na mistura gasosa base de 99% (80% Ar + 20% H ₂) + 1,0% CH ₄ e fluxo de 120 sccm	64
Figura 29 -	Micrografia típica da amostra sinterizada-cementada em atmosfera de baixo H ₂ , na mistura gasosa de 94% Ar + 5% H ₂ + 1% CH ₄	66
Figura 30 -	Aspecto da superfície de amostra sinterizada-cementada em atmosfera de baixo H ₂ , na mistura gasosa de 94% Ar + 5% H ₂ + 1% CH ₄	66
Figura 31 -	Difratograma da amostra sinterizada-cementada em atmosfera de baixo H ₂ , na mistura gasosa de 94% Ar + 5% H ₂ + 1% CH ₄ ..	67
Figura 32 -	Micrografias das amostras: a) sinterizada-carbonitretada; b) sinterizada-cementada em fluxo de 480 sccm; c) sinterizada-cementada a baixo fluxo (120 sccm); d) sinterizada-cementação em atmosfera de baixo H ₂ ; e e) aspecto do núcleo não alterado quimicamente. Aumento: 500x	70
Figura 33 -	Perfis de dureza das amostras sinterizada-carbonitretada; sinterizada-cementada em fluxo de 480 sccm; sinterizada-cementada a baixo fluxo (120 sccm); sinterizada-cementação em atmosfera de baixo H ₂ ; e sinterizada-nitretada	73
Figura 34 -	MEV da amostra sinterizada-carbonitretada; b) sinterizada-cementada em fluxo de 480 sccm; c) sinterizada-cementada a baixo fluxo (120 sccm); d) sinterizada-cementada em atmosfera de baixo H ₂	74
Figura 35 -	Perfis de microdureza típicos obtidos para amostras sinterizadas a 1100 °C e tempos de 30 e 60 minutos	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Composição de alguns dos principais aços inoxidáveis martensíticos (adaptado de LIPPOLD, 2005)	23
Tabela 2 -	Resultados obtidos para a dureza da superfície usando-se a técnica de medição de microdureza HV e carga de 25 gramas	71
Tabela 3 -	Relação entre Dureza e Limite de Resistência a Tração de aços (não válido para aços austeníticos ou aços trabalhados a frio) Segundo Thelning (1984)	87

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i> (Instituto Americano de Ferro e Aço)
ASM	<i>American Society of Materials</i> (Sociedade Americana de Materiais)
CCC	Estrutura cúbica de corpo centrado
CFC	Estrutura cúbica de face centrada
D _C	Coeficiente de difusão do carbono
DDP	Diferença de Potencial Elétrico
DRX	Difração de Raios X
EDS	<i>Energy Dispersed Spectroscopy</i> (Espectroscopia por Energia Dispersiva)
HRC	<i>Rockwell C hardness</i> (dureza escala Rockwell C)
HV	<i>Hardness Vickers</i> (dureza escala Vickers)
ISO	<i>International Organization for Standardization</i> (Organização Internacional para Padronização)
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i> (Comissão mista sobre normas em difração de pós)
M _F	Temperatura de término da transformação martensítica
M _S	Temperatura de início de transformação martensítica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
sccm	<i>Standard Cubic Centimeter per Minute</i> (normal centímetro cúbico por minuto)
t _{ON}	Tempo de pulso ligado da fonte
t _{ON+OFF}	Tempo de pulso ligado mais tempo de pulso desligado da fonte (período)
V _{pico}	Tensão de pico
SPP	Sinterização por plasma
NPP	Nitretação por plasma

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	15
2.1 METALURGIA DO PÓ FERROSA.....	15
2.1.1 Etapas do processo de fabricação de componentes ferrosos na metalurgia do pó	17
2.1.2 Características desejáveis junto ao pó na metalurgia do pó ferrosa	18
2.1.3 Compactação de pós.....	19
2.1.4 Sinterização	20
2.2 AÇOS INOXIDÁVEIS.....	21
2.2.1 Aços inoxidáveis martensíticos.....	23
2.2.1.1 Aspectos metalúrgicos dos aços inoxidáveis martensíticos – sistema Fe-C-Cr.....	24
2.2.1.2 DiagramaTTT do aço inoxidável martensítico abnt 410	26
2.3 O PROCESSAMENTO DE MATERIAIS EM DESCARGA LUMINESCENTE DE CORRENTE CONTÍNUA PULSADA (PLASMA)	27
2.3.1 Obtenção da descarga elétrica luminescente de corrente contínua em regime anormal.....	28
2.3.1.1 Potencial do plasma e interação plasma–superfície	29
2.3.2 Técnicas de sinterização, nitretação e cementação assistidas por plasma	31
2.3.2.1 Sinterização assistida por plasma.....	31
2.3.2.2 Técnica de nitretação assistida por plasma.....	34
2.3.2.3 Técnica de cementação assistida por plasma	39
3 APARATO EXPERIMENTAL E METODOLOGIA	44
3.1 MATÉRIA-PRIMA UTILIZADA E OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS A VERDE.....	44
3.2 A CÂMARA DE SINTERIZAÇÃO POR PLASMA	45
3.3 PROCEDIMENTOS USADOS NA REALIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS DE SINTERIZAÇÃO POR PLASMA	46
3.3.1 Sinterização em atmosfera contendo nitrogênio	46
3.3.2 Sinterização em atmosferas contendo carbono	47
3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS.....	48
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.2 SINTERIZAÇÃO EM ATMOSFERA CONTENDO NITROGÊNIO	52
4.3 SINTERIZAÇÃO EM ATMOSFERAS CONTENDO CARBONO	56
4.3.1 Processo simultâneo de sinterização-carbonitretação.....	56
4.3.1.2 Caracterização das fases na superfície da amostra sinterizada	58
4.3.1.3 Caracterização da dureza	59
4.3.2 Processo simultâneo de sinterização-cementação	59
4.3.2.1 Caracterização metalográfica e de superfície	59
4.3.2.2 Caracterização das fases na superfície da amostra sinterizada	61
4.3.2.3 Caracterização da dureza	62
4.3.3 Processo simultâneo de sinterização-cementação a baixo fluxo	62
4.3.3.1 Caracterização metalográfica e de superfície	62
4.3.3.2 Processo simultâneo de sinterização-cementação com baixo H ₂	65
4.3.3.1 Caracterização metalográfica e de superfície	65
4.3.3.2 Caracterização das fases na superfície da amostra sinterizada	67
4.3.3.3 Caracterização da dureza	67
5 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	75

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	76
REFERÊNCIAS.....	77
ANEXO I.....	84
ANEXO II.....	87

1 INTRODUÇÃO

A Metalurgia do Pó (MP) tem se apresentado como uma técnica alternativa extremamente competitiva para a produção de componentes mecânicos com elevada qualidade e controle dimensional, uma vez que o custo do processo de fabricação diminui sensivelmente com o aumento do número de peças a serem fabricadas, sendo, portanto, especialmente indicado na produção de peças em grandes séries (BRUNATTO, 2000).

Por outro lado, o interesse no processamento de novos materiais assistido por plasma, fortemente alavancado pelo uso da técnica de nitretação por plasma, ao longo do século passado, para aplicações no setor metal-mecânico, tem crescido significativamente nos últimos anos, dado às vantagens associadas ao uso da descarga elétrica de corrente contínua pulsada em regime anormal (BRUNATTO, 1993, 2000; KLEIN, 2013). Em função dos fatores limpeza e grande versatilidade na variação e controle de parâmetros de processamento de descargas de corrente contínua, novas técnicas têm sido desenvolvidas. Neste sentido, o interesse em estudos envolvendo a sinterização por plasma de aços inoxidáveis pode crescer significativamente na medida em que ganhos na resistência ao desgaste possam ser alcançados de forma simultânea à etapa de sinterização da liga, sem, no entanto, causar a sensitização do material tratado.

No caso da aplicação de tratamentos termoquímicos em aços inoxidáveis o desafio torna-se maior devido ao risco de sensitização da liga considerada, o que pode comprometer sensivelmente a resistência à corrosão do material tratado (LIPPOLD, 2005). Dada a versatilidade do processamento de materiais assistido por plasma, pode-se, portanto, vislumbrar importantes ganhos usando-se rotas de processamento nas quais as etapas de sinterização e tratamento termoquímico superficial possam ser realizadas simultaneamente. Neste sentido, merece destaque o fato de que na literatura técnica especializada muito pouco tem sido apresentado neste sentido, com destaque para os trabalhos de Dong (2009) e Liu (2011), os quais apresentam a técnica de carbo-sinterização como potencialmente viável na fabricação de aços sinterizados de baixa-liga.

Assim sendo, o objetivo do presente trabalho consiste no estudo da sinterização por plasma de aço inoxidável martensítico ABNT 410 LHC em

atmosferas contendo nitrogênio e/ou carbono, visando determinar as potencialidades de se realizar simultaneamente a sinterização e os tratamentos de nitretação, cementação e carbonitretação por plasma, procurando-se, ainda, avaliar os efeitos destes tratamentos realizados de forma simultânea nas propriedades e características superficiais do material tratado.

Deve-se frisar, ainda, que o uso de atmosfera de sinterização contendo nitrogênio é prática comum na sinterização convencional de ligas ferrosas, dada à sua característica de neutralidade, quando presente em elevadas temperaturas. Por sua vez, o uso de CH_4 como fonte de carbono, além de evitar o processo de descarbonetação pelo H_2 presente na mistura gasosa, pode possibilitar a cementação simultânea das amostras durante a sinterização por plasma. Por fim, este trabalho vem no sentido de explorar as potencialidades do processamento de materiais envolvendo a prática simultânea de sinterização e de tratamentos termoquímicos, abrindo-se um novo e importante campo de pesquisas para a sinterização por plasma de materiais metálicos.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 METALURGIA DO PÓ FERROSA

A técnica de processamento de componentes mecânicos de ferro e de ligas ferrosas a partir do pó é conhecida por Metalurgia do Pó Ferrosa (MPF). Este processo é especialmente indicado na produção em grandes séries, de peças de pequeno porte (geralmente até 250 g). Além de ser um processo de baixo consumo de energia, as perdas de matérias-primas, muito comuns nos demais processos de fabricação, são praticamente eliminadas. A grande vantagem desta técnica consiste na obtenção de produtos com estreitas tolerâncias dimensionais, na forma final desejada. De modo geral, quanto maior for a complexidade geométrica do componente, tanto mais econômico se torna este processo de fabricação. Geometrias complexas tendem a aumentar os custos de produção das técnicas convencionais de fabricação (BRUNATTO, 1993).

A MP é um processo no qual um metal ou uma liga metálica no estado sólido, na forma de um volume (mistura) de partículas (normalmente com $\varnothing < 150 \mu\text{m}$), é convertido em um componente de engenharia com forma e geometria predeterminada, apresentando propriedades que o permite ser usado, na maioria das vezes, sem processamento adicional, ou seja, na forma final, sem a necessidade de trabalhos adicionais, como retífica, usinagem, solda, etc. (BRUNATTO, 1993). A MP apresenta as seguintes vantagens, quando comparadas a outros processos de fabricação, como forjamento, usinagem, fundição (BRUNATTO, 1993):

- Automatização quase total;
- Facilidade na produção de peças muito pequenas;
- Mínima perda de material (<3%);
- Economia de energia;
- Alta produtividade (velocidade de produção);
- Estreitas tolerâncias dimensionais (qualidade dimensional).

O principal usuário de componentes fabricados pela MP é a indústria automobilística. No mundo em 2008, este mercado era responsável por 68% da produção de componentes sinterizados. Outros importantes usuários são os fabricantes ferramentas manuais (12%); eletrodomésticos (12%); fabricantes de motores, controladores industriais e hidráulica (5%) e outros (3%) (PALLINI, 2009). A importância da MP fica evidenciada na Figura 1, os dados indicam que a quantidade utilizada de pós metálicos no mundo em 2007 foi da ordem de 904.000 toneladas. Fica evidenciado também que os maiores usuários de MP no mundo são a América do Norte, seguido da Europa, China e Japão (PALLINI, 2009).

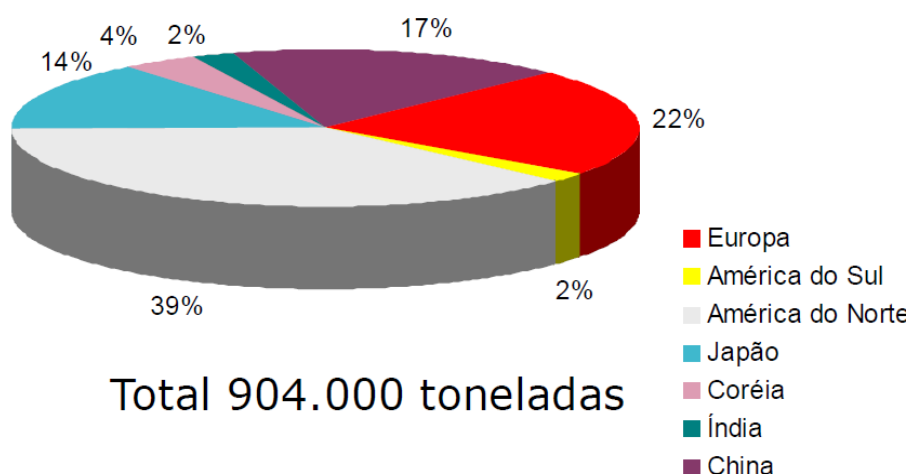


Figura 1 - Distribuição de usuários de pós metálicos no mundo em 2007 (PALLINI, 2009).

O peso médio de peças sinterizadas utilizadas em carros pelo mundo vem crescendo, como mostra a Figura 2, onde tem-se uma comparação entre os anos de 1995 e 2009 (PALLINI, 2009). Com a tecnologia presente nos veículos, fica cada vez mais evidente a utilização da MP. As montadoras, praticamente, dobraram a utilização de peças sinterizadas nos veículos, no período considerado.



Figura 2 - Comparação de utilização de MP em veículos em 1995 e em 2009 (PALLINI, 2009).

2.1.1 Etapas do processo de fabricação de componentes ferrosos na metalurgia do pó

Na Figura 3, previamente apresentada por Brunatto (2000), tem-se representado de modo esquemático as principais etapas do processo de fabricação de componentes mecânicos ferrosos via MP. A produção de peças pela rota da Metalurgia do Pó Convencional (MPC) (Fig. 3a) pode levar à obtenção de peças com porosidade relativa de até 10%, quando da compactação simples e até 5%, quando da dupla compactação. Já para o caso da Técnica de Forjamento de Pós (TFP) (Figura 3b), peças com densidade próxima da teórica podem ser obtidas (GERMAN, 1994; LENEL, 1980; THÜMMLER, 1993). As etapas de obtenção e misturas de pós são comuns aos dois processos.

Estudos envolvendo compactação a frio e a quente de diferentes tipos de materiais particulados têm sido realizados por Kim et al. (1998, 2001, 2007). Por outro lado, estudos envolvendo a técnica de forjamento de pós para a produção de peças sinterizadas de alto desempenho têm sido realizados por diferentes autores (DASA, 2008; JINKA, 1996; JONES, 1997;), merecendo destaque os trabalhos de Liu (2007), na fabricação de insertos de assentos de válvulas de motores de combustão e de Wu (2012), voltado à fabricação de pás de turbinas feitas a base de superligas sinterizadas.

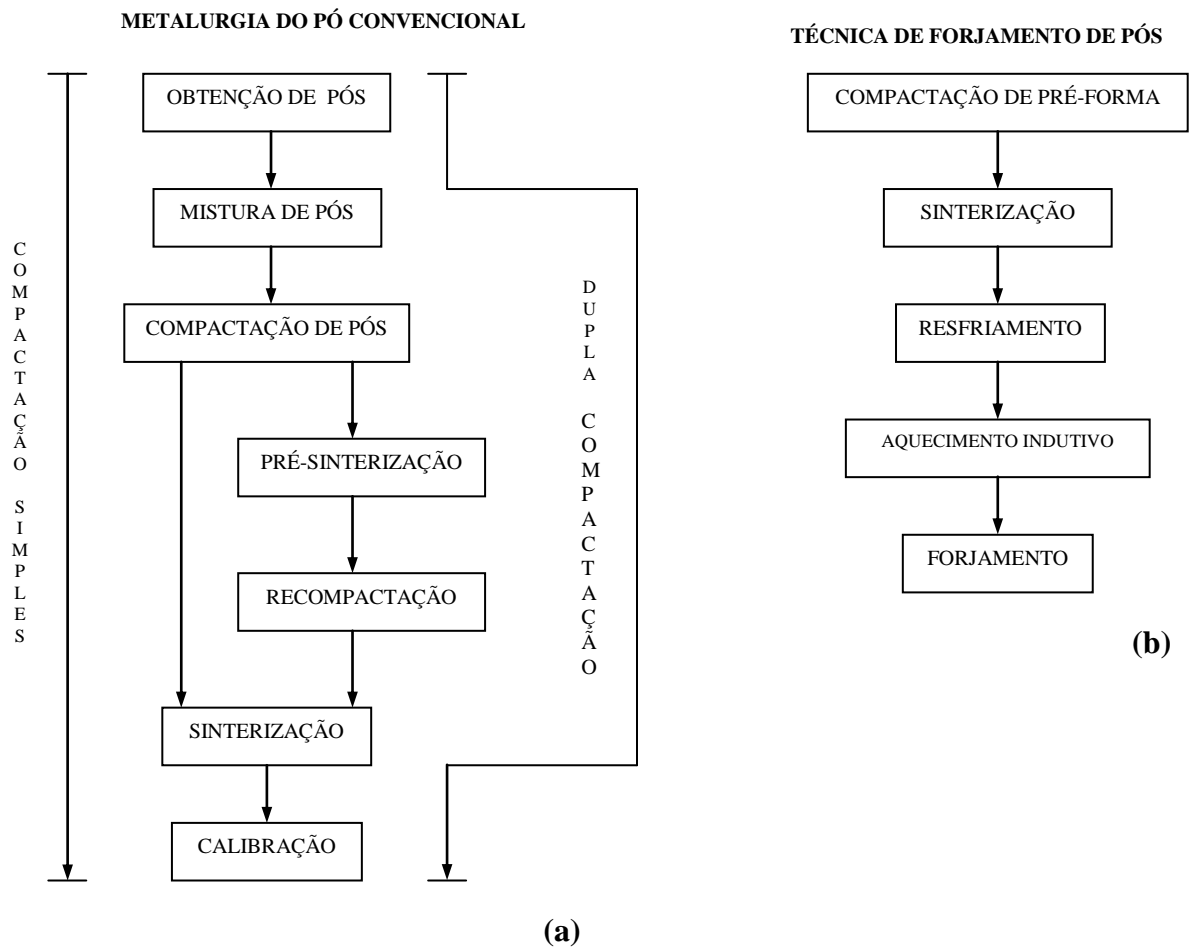


Figura 3 - Representação esquemática das principais etapas do processo de fabricação de componentes mecânicos ferrosos via MP: **(a)** pela MPC; e **(b)** pela TFP (BRUNATTO, 2000).

2.1.2 Características desejáveis junto ao pó na metalurgia do pó ferrosa

Para a otimização do processo de fabricação de peças ferrosas pela técnica de MP, o pó utilizado deve apresentar as seguintes características:

- Possuir elevada densidade aparente, o que é conseguido preparando-se o pó com uma larga distribuição de tamanho de partícula, com tamanhos de partículas geralmente inferiores a 200 μm , pois flutuações neste parâmetro comprometem o controle dimensional de produções seriadas (IACOCCA, 1997; PETERSON, 1993; SMITH, 1998);
- Ter boa escoabilidade, possibilitando um perfeito preenchimento da matriz em um menor tempo;

- Possibilitar uma elevada resistência a verde no compactado obtido, a fim de impedir a ruptura deste durante a extração da matriz e o transporte para a sinterização;
- Apresentar alta compressibilidade, pois quanto maior for a densidade a verde do compactado, maior também será a densidade sinterizada deste.

No presente trabalho, foi utilizado pó da liga ABNT 410 LHC, em sua composição final (pó ligado), obtido pelo processo de atomização, não precisando, portanto, utilizar-se da etapa de mistura de pós. No processo de atomização aplicado à obtenção de metais com alta afinidade ao oxigênio, que é o caso do presente estudo, já que na composição do aço inoxidável tem-se elevada quantidade de cromo (normalmente > 12%, em peso), incide-se normalmente jatos de gás inerte (Ar, ou H₂) a elevada pressão sobre um fluxo vertical de metal no estado líquido (filete), provocando seu espalhamento em inúmeras gotículas que se solidificam em partículas de pó metálico (CHASOGLOU, 2013; LI, 2010; PINKERTON, 2004; SURI, 2005).

2.1.3 Compactação de pós

É nesta fase do processo que se obtém a geometria e as dimensões finais do componente desejado. A compactação, na MPC, é realizada a frio por meio de um sistema matriz-punções, onde a carga é aplicada de forma uniaxial com efeito duplo (matriz flutuante) (GETHIN, 1994). Normalmente utilizam-se pressões da ordem de 600 MPa, as quais possibilitam uma boa densificação do compactado a verde, para valores da ordem de até 90% da densidade teórica do metal ferro. No caso de matrizes feitas de aços ferramentas, o uso de pressões de compactação mais elevadas, acima de 600 MPa, tende a ser desaconselhável, por aumentar o risco de fratura da matriz ou seu desgaste excessivo (ASM HANDBOOK, 1997; GERMAN, 1994; KIM, 2001, 2007; LENEL, 1980; THÜMMLER, 1993).

2.1.4 Sinterização

A sinterização é feita a uma temperatura inferior ao ponto de fusão do componente base do material considerado. Devido ao processo de difusão atômica, obtém-se a continuidade da matéria ao longo dos contatos iniciais entre as partículas de pó e as propriedades requeridas junto ao material obtido. No caso de materiais monocomponentes, a temperatura de sinterização pode variar entre $2/3$ e $4/5$ do ponto de fusão do material, sendo que neste caso a sinterização ocorre necessariamente no estado sólido.

De acordo com Thümmeler (1993), a força motora do processo de sinterização no estado sólido consiste na diminuição da energia livre do sistema, que pode ser obtida pela:

- Diminuição da superfície específica do pó, devido ao aumento das áreas de contato entre as partículas;
- Diminuição no volume e/ou arredondamento dos poros;
- Eliminação do excesso de energia relativo aos defeitos cristalinos na massa de pó, imposto pelas etapas do processo de fabricação;
- Eliminação de gradientes de concentração na busca da homogeneização do material, em sistemas multicomponentes.

De forma simplificada, o processo de sinterização pode ser dividido em três estágios (BRUNATTO, 2000; FUCHS, 2008; JEONG, 2012; LENEL, 1980; THÜMMLER, 1993):

- Primeiro estágio da sinterização, chamado de Formação de contatos ou dos “necks” de sinterização, onde os contatos mecânicos entre as partículas dão origem à interfaces com continuidade de matéria entre as partículas de pó (ver Figura 4);
- Segundo estágio da sinterização, chamado de Densificação, onde têm-se o crescimento dos contatos entre as partículas, resultando na alteração da forma e diminuição do tamanho dos poros, além de crescimento de grão. O compactado passa a apresentar duas fases distintas (matéria sólida

densificada e porosa), com perda da identidade das partículas de pó originais (ver Figura 4);

- Terceiro estágio da sinterização, chamado de Isolamento, Arredondamento e Coalescimento dos poros, que é o estágio final da sinterização. Neste caso, verifica-se uma taxa de densificação decrescente, onde os eventos listados ocorrem simultaneamente, aliado a um excessivo crescimento de grão. O coalescimento é caracterizado pelo crescimento dos poros grandes às custas dos pequenos, uma vez que a solubilidade de vazios é maior junto aos poros pequenos. Neste caso, um fluxo difusional de vazios é verificado em direção aos poros grandes, explicando o mecanismo de eliminação de poros pequenos (ver Figura 4).

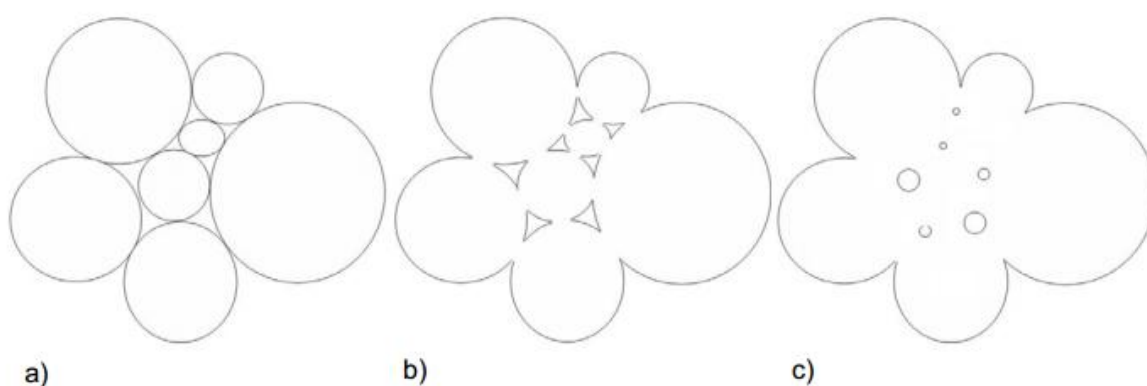


Figura 4 - Região de contato entre partículas. (a) antes da sinterização; (b) formação dos “necks”; (c) arredondamento e coalescimento dos poros (FUCHS, 2008).

2.2 AÇOS INOXIDÁVEIS

Os aços inoxidáveis constituem-se numa importante classe de materiais de engenharia e têm sido amplamente utilizados em vários segmentos industriais sujeitos à diversas condições ambientais. Esta família de materiais constitui-se basicamente em aços de alta-liga baseado nos sistemas Fe-Cr, Fe-C-Cr e Fe-Cr-Ni, sendo que, para serem classificados como aços inoxidáveis devem conter no mínimo 10,5% Cr, em peso, dissolvido em solução sólida (LIPPOLD, 2005).

A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis acontece pela formação de um filme passivo de óxido de Cr (cromo) na superfície de peça. Neste caso, o Cr livre reage com o oxigênio e forma um filme que isola o aço de seu contato com o meio ambiente, evitando-se desta forma a oxidação (LIPPOLD, 2005). Quando o filme de

óxido de cromo é removido, por meio de um risco ou usinagem, o Cr livre novamente reage com o oxigênio formando novo filme protetor de óxido de cromo (PORTO, 2010), conforme mostrado na Figura 5.



Figura 5 - Esquema de formação da camada passiva em uma superfície que sofre um riscamento (PORTO, 2010).

O sistema Fe-Cr mostrado no diagrama de equilíbrio da Figura 6 é a base fundamental do estudo dos aços inoxidáveis, sendo uma importante ferramenta para o estudo dos aços de matrizes tanto ferríticas como martensíticas.

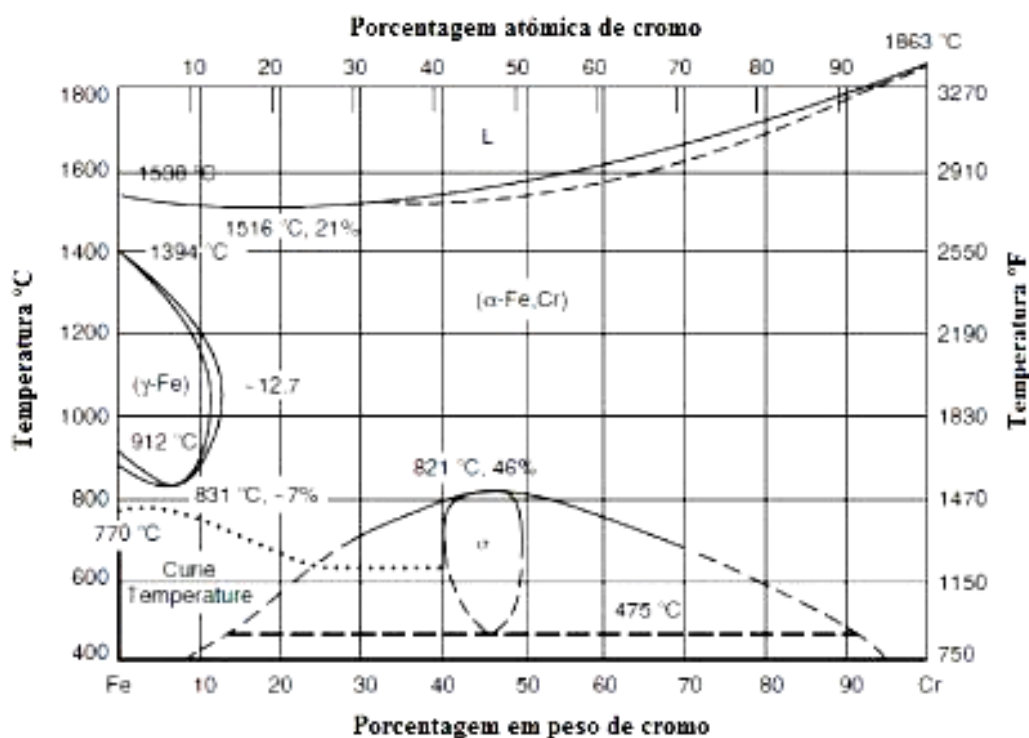


Figura 6 - Diagrama de equilíbrio de fase Fe-Cr (Adaptado de LIPPOLD, 2005).

Como pode ser visto no diagrama da Figura 6, a fase cúbica de corpo centrado (CCC), também chamada de ferrita, é estável para uma ampla gama de composições químicas e de temperaturas, ocorrendo praticamente para todo o diagrama de equilíbrio, o que decorre do fato do Cr ser um elemento de liga alfacêneo e, portanto, estabilizador do campo ferrita ($\text{Fe-}\alpha$). Por outro lado, para concentrações inferiores a 12% Cr, em peso, bem como para temperaturas entre 831 e 1394°C, a austenita ($\text{Fe-}\gamma$) ou fase cúbica de face centrada (CFC) passa a ser a fase estável neste sistema. Para condições de equilíbrio termodinâmicas, ou seja, considerando-se tanto o aquecimento como o resfriamento de uma determinada liga sendo realizado à taxas extremamente pequenas, a transformação tanto de α/γ como de γ/α respeitará os pontos/linhas de transformação indicados no referido diagrama. Contudo, para condições de resfriamento mais rápidas e, portanto fora do equilíbrio, a austenita deste sistema tenderá a se transformar em martensita (LIPPOLD, 2005).

2.2.1 Aços inoxidáveis martensíticos

Os aços inoxidáveis martensíticos têm a capacidade de formar austenita em temperaturas elevadas e terem esta estrutura transformada em martensita através do tratamento térmico de têmpera. São essencialmente ligas Fe-C-Cr com teores variando de 12 a 18% Cr e de 0,1 a 1,20% C, em peso. Na Tabela 1 são apresentados exemplos de aços inoxidáveis martensíticos típicos.

Tabela 1 - Composição de alguns dos principais aços inoxidáveis martensíticos (adaptado de LIPPOLD, 2005).

Tipo	UNS	Composição (% em peso) ¹					
		C	Cr	Mn	Si	Ni	Outros
410 LHC		0,008	11.5-13.5	1.00	1.00	-	-
410	S41000	0.15	11.5-13.5	1.00	1.00	-	-
410NiMo	S41500	0.05	11.4-14.0	0.50-1.00	0.60	3.5-5.5	0.50-1.00Mo
420	S42000	0.15 mín	12.0-14.0	1.00	1.00	-	-
431	S43100	0.20	15.0-17.0	1.00	1.00	1.25-2.50	-
440A	S44002	0.60-0.75	16.0-18.0	1.00	1.00	-	0.75 Mo
440B	S44003	0.75-0.95	16.0-18.0	1.00	1.00	-	0.75 Mo
440C	S44004	0.95-1.20	16.0-18.0	1.00	1.00	-	0.75 Mo
CA-15	-	0.15	11.5-14.0	1.00	1.50	1.00	0.50 Mo
CA-6NM	-	0.06	11.5-14.0	1.00	1.00	3.5-4.5	0.40-1.0Mo

¹ Quando não definida uma faixa de valores, o valor representa o máximo do elemento.

2.2.1.1 Aspectos metalúrgicos dos aços inoxidáveis martensíticos – sistema Fe-C-Cr

A adição de carbono no sistema Fe-Cr altera significativamente o equilíbrio entre as fases ferrita e austenita. Uma vez que o carbono é um componente tipicamente gamagêneo, sendo, portanto, promotor da estabilidade da austenita, ele vai expandir o campo gama, permitindo que a austenita seja estável em temperaturas elevadas, mesmo para teores mais elevados de Cr. Isto é importante para o desenvolvimento dos aços inoxidáveis martensíticos, uma vez que a martensita é obtida pelo resfriamento brusco a partir do campo austenítico da liga considerada (LIPPOLD, 2005). A Figura 7 ilustra claramente este efeito citado.

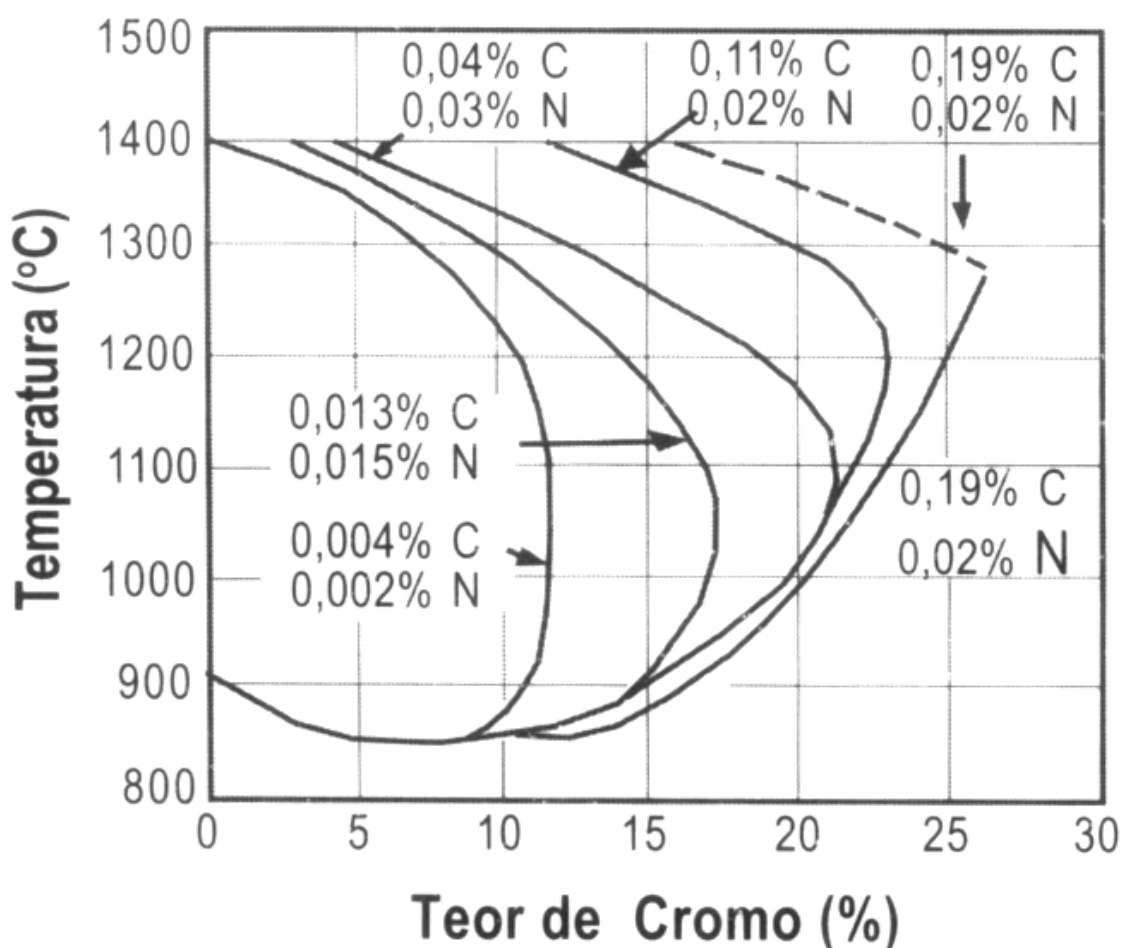


Figura 7 - Efeito do carbono e do nitrogênio na estabilidade do campo austenítico do sistema Fe-Cr (Adaptado de LIPPOLD, 2005)

Os resultados da Figura 7 não são suficientes para determinar de forma detalhada e completa a microestrutura de um aço inoxidável martensítico submetido a um tratamento de recozimento pleno. Para tanto, faz-se necessário analisar o diagrama pseudo-binário do sistema Fe-C-Cr apresentado na Figura 8. Da análise deste diagrama, pode-se concluir que a microestrutura obtida a partir do recozimento pleno de um aço inoxidável martensítico típico, sendo o caso do aço ABNT 410, o qual contém cerca de 13% Cr e 0,15% C máximo, tende a ser constituída de ferrita + carbonetos precipitados, conforme pode-se deduzir a partir da linha superposta indicativa do teor de carbono nominal para o referido aço (ver Figura 8).

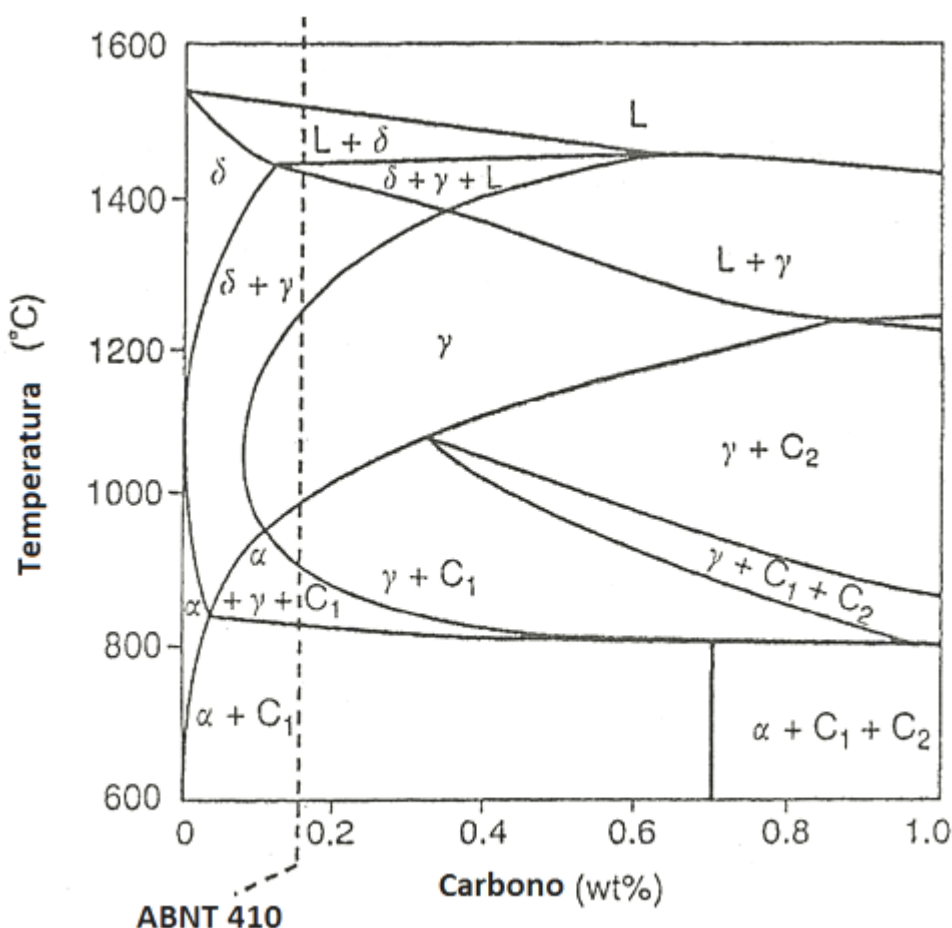


Figura 8 - Diagrama pseudo-binário Fe-C-Cr para a composição fixa de 13% Cr, em peso, apresentando a linha indicativa do teor de carbono nominal de um aço do tipo 410 (sendo C_1 = carboneto $(Cr,Fe)_{23}C_6$; e C_2 = carboneto $(Cr,Fe)_7C_3$) (Adaptado de LIPPOLD, 2005).

De acordo com Scheuer (2011, *appud* LO, 2009), tal microestrutura obtida, constituída de precipitados de carbonetos dispersos na matriz metálica, não possui boa resistência à corrosão. Isso se deve ao processo de recozimento que é

normalmente realizado a uma temperatura próxima aos 760 °C, temperatura esta na qual o carbono e o cromo, presentes no aço, se combinam com o Fe, para formar carboneto complexo de cromo e ferro do tipo $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$, que precipita ao longo de toda a matriz, caracterizando o processo de sensitização do aço (ver Figura 8).

2.2.1.2 Diagrama TTT do aço inoxidável martensítico ABNT 410

Diagramas de transformação isotérmica, como o do aço ABNT 410 mostrado na Figura 9, podem ser utilizados para prever a microestrutura que se forma no metal durante o resfriamento a partir do campo austenítico. Para o aço ABNT 410, o 'nariz' da curva de início de formação da ferrita ocorre para uma condição de tempo maior do que 100 segundos. Fazendo-se um paralelo com os processos de soldagem, para a maioria dos resfriamentos de uma zona fundida (LIPPOLD, 2005), tal condição de resfriamento resulta na formação de uma estrutura predominantemente martensítica, com elevada dureza, apresentando normalmente cerca de 45 HRC, no referido aço.

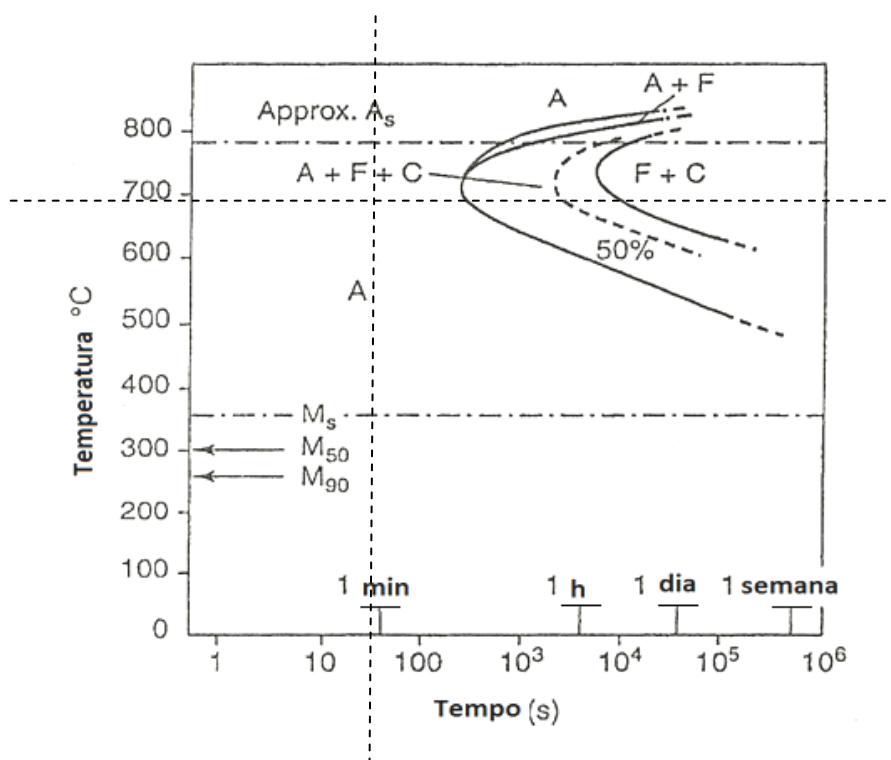


Figura 9 - Diagrama de transformação isotérmica para o aço ABNT 410 (Adaptado de LIPPOLD, 2005).

Na Figura 9 nota-se, ainda, que se a austenita for resfriada até abaixo de 700 °C, em menos de 200 segundos (LIPPOLD, 2005), ou cerca de 3 minutos e mantida a uma temperatura ligeiramente superior à temperatura M_s (M_s = temperatura de início de transformação martensítica), o metal poderá manter-se na forma de austenita metaestável por períodos de até uma semana ou mais. Como esperado, neste caso, se a temperatura continuar a diminuir para valores abaixo de M_s , a austenita finalmente se transformará em martensita (LIPPOLD, 2005).

A equação 1, de acordo com Gooch (*appud* Lippold, 2005), possibilita estimar o valor para M_s em função dos elementos de liga presentes no aço, conforme segue:

$$M_s (^{\circ}\text{C}) = 540 - (497C + 6,3Mn + 36,3Ni + 10,8Cr + 46,6Mo) \quad (1)$$

Sendo:

C, Mn, Ni, Cr e Mo = quantidade dada em % em peso do referido elemento de liga.

Por outro lado, M_f (M_f = temperatura final de transformação martensítica) é aproximadamente 100 °C menor que M_s (LIPPOLD, 2005). Para o aço ABNT 410 LHC, apresentando cerca de 0,008% C, 12,50% Cr e 1,00% Mn, sua temperatura M_s estimada seria da ordem de 395 °C.

2.3 O PROCESSAMENTO DE MATERIAIS EM DESCARGA LUMINESCENTE DE CORRENTE CONTÍNUA PULSADA (PLASMA)

No presente tópico uma breve introdução ao estudo do plasma é dada, procurando-se enfatizar os principais aspectos revisados das técnicas de sinterização, nitretação, cementação e limpeza assistidas por plasma para materiais ferrosos.

2.3.1 Obtenção da descarga elétrica luminescente de corrente contínua em regime anormal

Descargas elétricas luminescentes de corrente contínua em regime anormal (CHAPMAN, 1980), para aplicações no setor metal-mecânico, têm sido largamente usadas em todo o mundo nos últimos anos. Isto deve-se ao fato da grande facilidade em se poder variar os parâmetros do processo de tratamento quando do uso deste tipo de regime de descarga para fins de aplicações metalúrgicas. No Brasil isto pode ser comprovado facilmente pelo grande número de teses, dissertações e trabalhos publicados recentemente por diferentes pesquisadores, junto ao LABMAT/UFSC, com ênfase em sinterização por plasma (BATISTA, 1998; BINDER, 2006; BRUNATTO, 2000; CARDOSO, 2003; COBOS, 2003; ESCOBAR-ALARCON, 2002; FUSÃO, 2007; LOURENÇO, 2004; MAFRA, 1999; MARCHIORI, 2003; MENDES, 2001; PAVANATI, 2005; SANTOS, 2002; SEEBER, 2008). Conforme pode-se observar nestes trabalhos, a grande vantagem de se trabalhar com a descarga em regime anormal advém do fato de que a mesma recobre completamente o cátodo e portanto a peça ou amostra a ser tratada. Neste caso, garante-se um tratamento homogêneo e uniforme ao longo de toda a peça tratada. A segunda grande vantagem é que este regime de descarga é o único em que a corrente elétrica varia proporcionalmente com a tensão aplicada, podendo-se, portanto, controlar a potência fornecida ao plasma através da tensão aplicada. Neste caso, como o aquecimento da peça em tratamento, quando realizado exclusivamente pelo bombardeamento pelas espécies do plasma é também proporcional à densidade de corrente elétrica, todo o controle do aquecimento passa também pela modificação da tensão aplicada na fonte de potência utilizada.

Como grande desvantagem, o trabalho da descarga elétrica em regime anormal, para uma determinada tensão crítica do sistema, apresenta o risco de modificação do regime para arco. Neste caso, a ocorrência de arcos durante um tratamento impossibilita a continuidade do processo. Para minimizar os riscos eminentes da ocorrência de arcos, recorre-se ao uso de fontes de potência de corrente contínua pulsadas. Pois neste tipo de fonte, o pulso de tensão para um determinado tempo de pulso ligado (t_{LIG}) cai para o valor zero, para o caso de tempo de pulso desligado (t_{DESL}), ao longo de cada ciclo dentro do período da onda, levando a corrente elétrica também para o valor nulo durante o tempo desligado da

fonte, o que diminui o risco da tensão crítica do sistema ser atingido, inibindo o processo de formação de arcos.

De modo simples, uma descarga elétrica luminescente pode ser obtida bastando-se aplicar uma diferença de potencial entre dois eletrodos onde se passa um gás a baixa pressão. O campo elétrico formado entre os eletrodos acelera os íons positivos para o cátodo (polarizado negativamente) e os elétrons primários para o anodo (polarizado positivamente e aterrado) promovendo uma série de colisões que resultarão no aumento da ionização do gás (e, portanto no aumento da densidade de íons positivos e elétrons), até o ponto em que o plasma (descarga luminescente) é finalmente obtido. Tanto os elétrons primários quanto os respectivos íons positivos já existem dentro do gás, advindos do bombardeamento dos átomos e moléculas neutras do gás por radiações cósmicas (raios-x, por exemplo), o que explica o fato de ao se aplicar o campo elétrico entre os eletrodos, dar-se início ao processo de ionização do gás e, na sequência, a transformação do gás em plasma. O plasma usado no processamento de materiais apresenta normalmente baixo grau de ionização, sendo da ordem de 10^{-5} , sendo que a temperatura das espécies neutras e dos íons varia da ordem de 100 a 1000 °C, enquanto que a energia dos elétrons é muito maior, atingindo de 2 a 5 eV (BRUNATTO, 2000; CHAPMAN, 1980).

No processo de sinterização de materiais metálicos, o gás utilizado geralmente consiste de uma mistura Ar + H₂ (argônio + hidrogênio). Nos tratamentos superficiais de nitretação e de cementação são usados N₂ e CH₄, respectivamente (BRUNATTO, 2000). É importante destacar ainda que a taxa de fluxo de mistura gasosa desempenha um papel importante tanto na limpeza da atmosfera de sinterização (refletido no potencial utilizado para manter a temperatura da amostra) como na quantidade de átomos metálicos depositados sobre o substrato (como um resultado do “sputtering” e das reações de oxidação/redução junto à superfície do cátodo), além de ser responsável pela renovação das espécies reativas no plasma, conforme Brunatto (2007).

2.3.1.1 Potencial do plasma e interação plasma–superfície

A Figura 10 apresenta a distribuição do potencial ao longo de uma descarga elétrica de corrente contínua e o processo de colisão na bainha catódica. O potencial na região luminescente ou no plasma (V_{PL}), propriamente dito, é constante, sendo

uma propriedade que caracteriza o plasma. Consequentemente os campos elétricos do sistema ficam restritos ao redor dos eletrodos, formando-se as bainhas catódica e anódica, que isolam a região equipotencial dos eletrodos. Na prática, para o exemplo da Figura 10, a diferença de potencial entre o plasma e o cátodo (na bainha catódica) é da ordem de 10 a 15 V (correspondendo ao V_{PL}) somado ao módulo do valor da tensão aplicada na fonte, a qual é de 460 V (BRUNATTO, 2000; CHAPMAN, 1980). Por outro lado, os processos de colisões envolvendo íons acelerados pelo campo elétrico e átomos e moléculas, desta região, tendem a causar o fenômeno de troca de carga, resultando na obtenção de íons lentos e moléculas rápidas que acabam também colidindo fortemente com o cátodo, efeito este importante para o bom entendimento das reações na interface plasma-superfície (BRUNATTO, 2000; CHAPMAN, 1980).

Por fim, como consequência direta do bombardeamento da superfície do cátodo, importantes eventos ocorrem (BRUNATTO, 2000; CHAPMAN, 1980):

- O aquecimento do cátodo (ou do componente a ser tratado) até a temperatura desejada e/ou de tratamento;
- O “sputtering” ou arrancamento de átomos metálicos, o qual pode gerar modificação da morfologia e/ou acabamento da superfície;
- A ocorrência de reações químicas e/ou formação de novas fases na superfície tratada (nitretos e carbonetos, por exemplo), a partir do uso de gases reativos no plasma, com destaque para o N_2 , no caso da nitretação e do CH_4 , na cementação, conforme já falado.

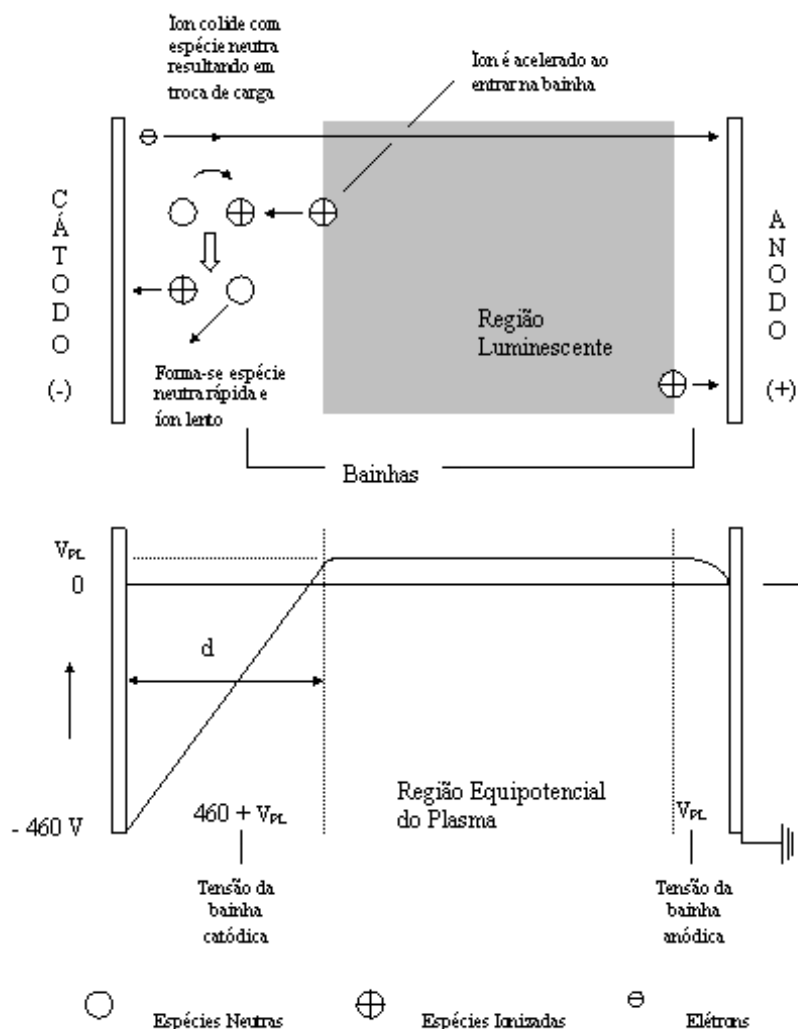


Figura 10 - Distribuição do potencial do plasma (parte inferior da figura) e o mecanismo de troca de carga na bainha dos eletrodos (parte superior da figura) de acordo com (CHAPMAN, 1980, após BRUNATTO, 2000).

2.3.2 Técnicas de sinterização, nitretação e cementação assistidas por plasma

2.3.2.1 Sinterização assistida por plasma

Conforme já apresentado, a sinterização é um processo termicamente ativado, onde se promove a união entre as partículas de pó por meio de difusão atômica dando continuidade à matéria nas regiões de contato entre as partículas. A técnica de sinterização por plasma em descargas elétricas de corrente contínua em regime anormal foi inicialmente desenvolvida no Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC em meados dos anos 90 do

século passado, tendo como precursores os Professores Aloísio Nelmo Klein e Joel Louis Renè Muzart (BRUNATTO, 2000).

Um dos primeiros trabalhos publicados na área foi o de Batista (1998). Neste trabalho foi estudado uma descarga luminescente anormal de argônio e hidrogênio, como a base de um processo alternativo para sinterizar materiais metálicos. Nesta abordagem, a amostra trabalhou como cátodo e foi aquecida por bombardeamento de íons, átomos e neutros acelerados na queda de potencial da região do cátodo, mantendo-se a descarga elétrica a um fluxo baixo de gás, o que resultou num processo economicamente eficiente para sinterizar materiais em uma atmosfera não oxidante. No referido trabalho, como resultado, observou-se que as amostras foram expostas a temperaturas superiores a 1300 °C, ao passo que a temperatura das paredes do reator não excedeu a 80 °C. O processo foi executado ajustando o fluxo em 80% Ar + 20% H₂ a uma pressão de 2000 Pa (15 Torr). Os resultados sugerem que a porosidade das amostras de ferro puro tende a diminuir na sinterização por plasma, em comparação com a sinterização convencional. Foi também observada uma menor porosidade perto das superfícies do que no interior do compactado sinterizado por plasma. Este efeito de densificação foi atribuído ao “sputtering” causado pelo bombardeamento iônico da amostra.

Posteriormente Pavanati (2007), procurou-se avaliar os resultados do processo de sinterização por plasma de amostras de ferro puro comparando-se com os resultados obtidos a partir da sinterização do mesmo material em um forno resistivo, usando o mesmo ciclo térmico. A porosidade, dimensão e morfologia dos poros foram caracterizados por meio de quatro parâmetros básicos: fração percentual de área, diâmetro médio, porosidade e fator de alongamento dos poros. Os resultados mostraram que a porosidade depende do tamanho dos poros, uma característica que não foi observado para o fator de alongamento. Os resultados divergiram dos encontrados por Batista (1998) e para as amostras sinterizadas em plasma ou forno convencional não houve diferença significativa na porosidade ou na morfologia dos poros. Neste caso, a densificação superficial observada por Batista (1998), segundo Pavanati (2007), poderia ser muito mais um resultado do atrito entre o compactado e a matriz, quando da etapa de extração do mesmo durante sua compactação a frio.

Maфра (1999), em seu trabalho de Sinterização por plasma Ar-H₂ do aço inoxidável AISI 316L obtido em moldagem por injeção, procurou detalhar os efeitos de uma etapa de redução de óxidos realizada previamente à etapa de sinterização durante um mesmo ciclo térmico de tratamento sobre o processo de densificação do aço sinterizado. Concluiu em seus estudos que a melhor temperatura para o ciclo de redução do aço inoxidável AISI 316L com mistura de 80% de Ar + 20% de H₂, é de 900 °C, quando comparado com temperaturas variando entre 500 a 900 °C. O tempo no patamar de redução de óxidos de melhor resultado foi o de 30 minutos, comparado com outras condições estudadas (ciclo térmico sem patamar de redução de óxidos, e com patamares de 10, 30, 60 e 120 min). Verificou-se através deste resultado, que a permanência neste patamar de 900 °C por mais de 30 minutos é desnecessária, em termos de densificação, para amostras pequenas. O estudo é pautado no fato de que os óxidos que recobrem cada uma das partículas do pó de aço inoxidável representam uma forte barreira à difusão, sendo que a atmosfera desejada para a sinterização deste material deve apresentar uma atmosfera com elevado potencial de redução de óxidos (MAFRA, 1999).

Uma forma de adição de elementos de ligas em componentes sinterizados vem sendo estudada e desenvolvida pelos pesquisadores do Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina (LABMAT). Nesta nova técnica, realizada em reator de plasma, átomos de elementos de liga são pulverizados, a partir de um cátodo que envolve completamente o suporte da amostra em processamento, pelo bombardeamento de íons e átomos neutros rápidos acelerados na bainha catódica do plasma. Os átomos pulverizados difundem-se na fase gasosa e depositam-se nas superfícies do componente compactado durante a sua sinterização, o qual é posicionado no referido suporte, que se constitui no ânodo. Durante a sinterização, os elementos de liga depositados difundem-se para o interior da amostra, formando uma camada de alguns micrometros enriquecida com os elementos de liga pulverizados do cátodo. Esta alteração da composição química em uma camada da superfície permite obter propriedades distintas entre a superfície e o núcleo dos componentes sinterizados, resultando em uma melhoria de seu desempenho como, por exemplo, maior resistência ao desgaste e/ou corrosão (HAMMES, 2006). Esta nova técnica recebe o nome de processamento de materiais na configuração cátodo-ânodo confinado.

Cobos (2003) em seu estudo da descarbonetação durante a sinterização por plasma de aço carbono processou amostras de Fe-C, com diferentes teores de carbono (0,20, 0,45 e 0,8% C) e também variou os parâmetros de pressão (665, 1330, 1729 Pa), tempo (30 e 60 minutos) e mistura gasosa (95%Ar + 5%H₂ e 5%Ar + 95%H₂) para o processo de sinterização. Os resultados mostraram que na sinterização de amostras Fe-C usando descarga luminescente anormal. Tem-se a descarbonetação da amostra de maneira homogênea sem ocorrer, no entanto, uma descarbonetação somente superficial das mesmas. Em todos os casos, as microestruturas das amostras sinterizadas apresentarem teores de carbono inferior ao da mistura inicial de pós elementares. Já a variação do tempo e da pressão influencia a perda de carbono, apresentando uma maior perda de carbono com o aumento do tempo de sinterização e a diminuição da pressão. Apesar de ser esperada uma descarbonetação mais intensa em amostras sinterizadas em atmosferas ricas em hidrogênio e uma menor descarbonetação em atmosferas rica em argônio, os resultados foram semelhantes para os dois casos. Provavelmente a presença do argônio pode ser um dos elementos responsáveis pela possível formação dos radicais que promovem a descarbonetação do material em tratamento.

2.3.2.2 Técnica de nitretação assistida por plasma

A indústria metal mecânica demanda permanentemente aços com propriedades mecânicas e tribológicas cada vez mais exigentes, combinando baixos custos e melhor desempenho. Para lograr este compromisso, a nitretação é normalmente usada, uma vez que é possível aprimorar consideravelmente a dureza superficial, aumentar a resistência ao desgaste e aumentar a resistência à corrosão. O processo de nitretação a plasma envolve um complexo conjunto de fenômenos que são mostrados no modelo da Figura 11. Conforme já mostrado, o plasma é constituído por um gás, parcialmente ionizado, contendo íons e elétrons em equilíbrio dinâmico, sendo que o sistema mantém a neutralidade globalmente. Os íons são acelerados na direção do material polarizado negativamente devido ao campo elétrico existente junto às peças a serem tratadas. Ao atingir o substrato estes íons neutralizam-se e podem se difundir para o núcleo do material. Diferentemente de outras técnicas, tais como nitretação gasosa e banhos de sais, a

nitretação a plasma permite um controle apurado das espécies precursoras do processo resultando em um produto de alta qualidade (ALVAREZ, 2012).

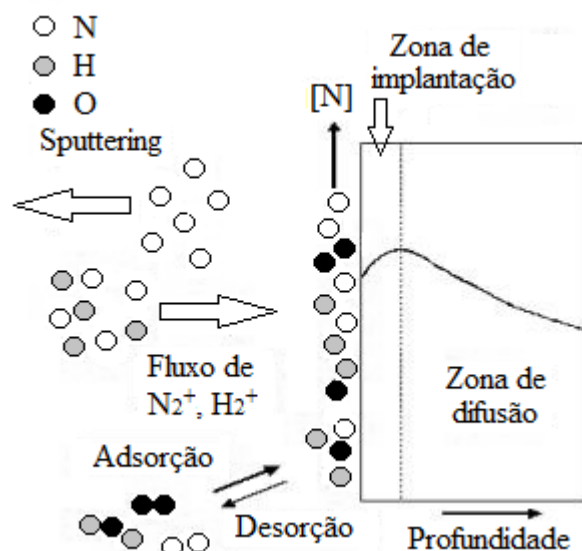


Figura 11 - Esquema do processo da nitretação a plasma (Adaptado de: http://www.ifi.unicamp.br/~alvarez/Plasma-LIITS/introducao_a_nitretacao.htm#nitretacao) 2011

Apesar de uma infinidade de trabalhos sobre nitretação por plasma (NPP) poder ser encontrada na literatura especializada, dado que esta técnica de tratamento é amplamente dominada, completando praticamente mais de meio século de aplicações na indústria metal-mecânica, o estudo de aços inoxidáveis tem merecido destaque importante na literatura atual, principalmente para o caso dos aços inoxidáveis austeníticos e martensíticos. Isto é devido à existência de uma camada de óxido estável complexo supostamente formado por Cr_2O_3 neste tipo de material, que deve ser removida previamente para possibilitar a entrada de intersticiais tais como o N para o interior do substrato. Além disso, a técnica de NPP tem possibilitado consideráveis ganhos de resistência ao desgaste promovido pelo endurecimento das superfícies tratadas a partir da formação da austenita expandida com nitrogênio, para o caso dos aços inoxidáveis austeníticos e da martensita expandida com nitrogênio, para o caso dos aços inoxidáveis martensíticos (ALLENSTEIN, 2012; SCHEUER, 2013). Por outro lado, de modo genérico, sob o ponto de vista da MP, estudos revelam que o processo de nitretação em descarga luminescente é particularmente apropriado para endurecer a superfície de

componentes sinterizados de aços inoxidáveis (BACCI, 2001). Isto tem sido atribuído à porosidade relativa presente em componentes sinterizados, a qual tende a facilitar a entrada de N, encontrando menor resistência para difundir-se na amostra.

Deve-se destacar que a maioria dos trabalhos de NPP apresentam estudos para temperaturas relativamente baixas. Corengia (2004) em seu trabalho estudou a evolução da microestrutura e o comportamento da corrosão do aço inoxidável martensítico AISI 410 nitretado por plasma, para temperaturas de 623, 673 e 773 K e tempo de 20 horas, utilizando uma mistura de gás constituída por 25% de N_2 + 75% de H_2 . Neste estudo, todas as amostras nitretadas apresentaram valores de dureza de superfície superior a 1000 HV, sendo que o valor mais elevado foi obtido para amostras nitretadas a 673 e 773 K, decorrente da obtenção de camada de compostos. Por outro lado, a amostra nitretada a 623 K apresentou na superfície, fase ferrita expandida com nitrogênio ($Fe-\alpha_N$) e precipitação incipiente de Fe_4N . Medições electroquímicas mostraram uma diminuição da resistência à corrosão nas amostras nitretadas durante 20 h a 673 e 773 K, em função da formação e/ou precipitação da fase nitreto de cromo. Por outro lado, a amostra nitretada a 623 K apresentou melhor resistência à corrosão, o que foi atribuído a ausência de precipitados de nitretos de cromo na camada nitretada obtida.

Li (2006) também nitretou por plasma amostras de aço inoxidável martensítico do tipo AISI 410 para temperaturas de 420, 460 e 500 °C, durante 20 h. Segundo os autores a NPP além de aumentar a dureza da superfície, também melhorou a resistência à corrosão do aço inoxidável martensítico. No teste de corrosão por imersão, as amostras nitretadas apresentaram menor perda de peso e menor taxa de corrosão comparada a uma amostra não tratada. A melhor resistência obtida à corrosão está, provavelmente, relacionada com a camada composta de nitretos de ferro formada na superfície do aço inoxidável martensítico durante a nitretação a plasma.

Por sua vez, Kim (2003) estudou amostras de aço inoxidável martensítico AISI 420 nitretadas por plasma usando nitrogênio puro, com um tempo de tratamento de 4 h a 400 °C. Os resultados obtidos para a dureza medida na superfície da amostra tratada indicam aumento de cerca de 4,3 vezes maior do que a do material não tratado.

Pinedo (2004) nitretou por plasma aço inoxidável martensítico do tipo AISI 420 nas temperaturas de 480 a 560 °C, durante 4 h, na mistura de 75% N₂ + 25% de H₂. A superfície resultante mostra a presença de uma camada composta e de uma zona de difusão. A interface entre a zona de difusão e o substrato é plana, como uma consequência do elevado teor de cromo da liga apresentando uma mudança de dureza abrupta na referida interface. A precipitação de nitreto de cromo em conjunto com os nitretos de ferro γ -Fe₄N e ϵ -Fe₂₋₃N, na camada composta, é responsável pelos níveis elevados de endurecimento obtidos. Valores de até 1350 HV de dureza foram obtidos na superfície nitretada.

Li (2007) realizou um estudo comparativo entre as técnicas de nitretação, cementação e nitrocementação a plasma a uma temperatura baixa, de 450 °C, durante 20 horas em amostras de aço inoxidável martensítico ABNT 410. Neste estudo foram comparadas a formação de fases, a composição química, a microestrutura e a dureza obtida nas superfícies tratadas. Os resultados indicam, na superfície, a formação de camada de compostos constituída de nitretos na nitretação, de carbonetos na cementação e de uma estrutura mista de carbonitretos e carbonetos na nitrocementação. A nitretação e a nitrocementação melhoraram significativamente a dureza superficial, resistência ao desgaste e resistência à corrosão do aço inoxidável martensítico ABNT 410. No entanto, a cementação, apresentou apenas um pequeno aumento da dureza junto à superfície. Conforme será visto no item sobre cementação por plasma, resultados envolvendo estudos recentes de Scheuer (2012) diferem das conclusões de Li(2007), o qual afirmou que a cementação por plasma tende a ser uma técnica pouco promissora para o endurecimento superficial de aços inoxidáveis.

Considerando estudos envolvendo aços sinterizados e submetidos à técnica de NPP, após sinterização, merecem destaque ainda os trabalhos de Maliska (1997), Pavanati (2005) e Garcia (2012). Maliska (1997) estudou a influência do oxigênio na formação da camada de nitreto de aço sinterizado, num reator de nitretação a plasma em função da mistura de gás e da composição química da amostra. As misturas de gases estudadas foram 75% N₂ + 25% de H₂ e 90% N₂ + 10% H₂, além de 100% de N₂, para nitretação de amostras de Fe + 1,5% Si. Observou-se que para concentrações de oxigênio (O₂) menores de 4% em volume, a espessura da camada permanece praticamente inalterada para as misturas que contêm hidrogênio. Porém, quando não foi utilizado o hidrogênio, a formação da

camada nitretada foi completamente prejudicada devido ao oxigênio presente na mistura gasosa.

Pavanati (2005), em seu trabalho de sinterização de ferro puro com enriquecimento superficial simultâneo de cromo em descarga elétrica em regime anormal, estudou amostras de ferro não ligado as quais foram sinterizadas a plasma, na configuração cátodo-ânodo confinado a fim de permitir o enriquecimento da superfície da amostra com átomos provenientes do cátodo, simultaneamente à sinterização da amostra. No estudo foi usado, um cátodo de aço AISI 430 que envolve a amostra, possibilitando o enriquecimento da amostra de ferro com cromo, além de aquecer a amostra com o calor irradiado do cátodo para a mesma. Verificou-se que o cromo favoreceu a formação de uma camada dura na superfície após a nitretação. Ensaio realizados constataram uma dureza de até 1300 HV, para as amostras sinterizadas com o catodo de AISI 430 após nitretadas, devido à presença de nitretos de cromo.

García (2009) em seu trabalho sobre o comportamento a corrosão de aço inoxidável duplex sinterizado em nitrogênio, estudou três conjuntos distintos de amostras de aços inoxidáveis, no caso, duplex, austenítico AISI 316L e ferrítico AISI 430L obtidas por MP. As amostras foram sinterizadas em nitrogênio, com três condições de taxas de resfriamento obtidas/denominadas por: a) gás (resfriamento por convecção rápida, a uma taxa intermediária de 200 °C/min, utilizando-se nitrogênio à pressão de 0,6 MPa); b) forno (resfriamento lento de 5°C/min); e c) água (resfriamento rápido de imersão direta em água). Foram avaliados os ensaios de resistência à corrosão por meio de medidas de polarização anódica e ensaios eletroquímicos de reativação potenciodinâmica. As amostras em formato de discos (25 mm de diâmetro e 6 mm de altura) foram compactadas uniaxialmente a 750 MPa. O aquecimento foi realizado à taxa de 5 °C/min e a sinterização a 1250 °C, em atmosfera (mistura gasosa) de 95%N₂ + 5%H₂ durante 60 minutos. Em função das diferentes composições químicas estudadas e taxas de resfriamento utilizadas, diferentes microestruturas foram obtidas as quais foram caracterizadas por MEV e DRX. Para as amostras resfriadas lentamente (forno), constituintes diversos foram observados, tais como constituintes lamelares grosseiros formados por lamelas de precipitados de Cr em matriz interlamelar de ferrita empobrecida de Cr associado a grãos de ferrita (para o aço ferrítico); constituintes lamelares finos formados por lamelas de precipitados Cr em matriz interlamelar de austenita

empobrecida de Cr associado a grãos de austenita associados ainda à presença de precipitados inter- e trans-cristalinos (para o aço austenítico); e constituintes lamelares finos e grosseiros dispersos em constituinte misto (formado por uma mistura de ferrita + austenita + martensita) associados ainda à presença de precipitados inter- e trans-cristalinos (para o aço duplex). Para as amostras resfriadas em água, não se observou nenhum precipitado de nitreto/carbonitreto de cromo para os três aços estudados; foram observadas pequenas quantidades de martensita distribuídas na matriz ferrítica (para o aço ferrítico); austenita expandida livre de precipitados + pequenas quantidades de martensita (para o aço austenítico); e constituinte misto (formado por uma mistura de ferrita + austenita + martensita) associados ainda à presença austenita expandida (para o aço duplex). Por fim, para as amostras resfriadas em gás, o aço ferrítico apresentou praticamente a mesma microestrutura obtida para a condição de resfriamento lento (forno); para o aço austenítico, a microestrutura é similar à obtida para o resfriamento em água, à exceção da presença de pequena quantidade de precipitados inter- e trans-cristalina; e o aço duplex apresentou estruturas lamelares e constituinte misto + austenita com a presença de alguns precipitados. Finalizando, as principais fases precipitadas detectadas por DRX foram os nitretos Cr_2N e $(\text{CrFe})_2\text{N}_{1-x}$, os carbeto complexos de cromo do tipo M_6C e M_7C_3 e alguns carbonitreto do tipo $(\text{CrMo})_2\text{CN}$.

Por fim, Reis (2006) estudou a elevação do teor superficial de nitrogênio em aço ABNT 316L laminado a quente, a partir da NPP realizada a diferentes temperaturas (470, 650, 750, 850 e 1150 °C), submetidas a posterior tratamento de solubilização. Os resultados indicam que a espessura da camada nitretada após solubilização aumenta com a temperatura de nitretação para temperaturas de até 750 °C, passando de aproximadamente 71 μm a 470 °C, para 264 μm a 750 °C. Já as amostras processadas a 850 e 1150 °C não apresentaram elevação significativa de dureza na camada, sendo que a 850 °C chegou-se a 260 HV e a 1150 °C a 210 HV, considerando-se que a dureza do material na condição inicial foi de 200 HV.

2.3.2.3 Técnica de cementação assistida por plasma

A cementação e a carbonitretação são dois casos de tratamentos termoquímicos que são mais comumente especificados para as aplicações que devem resistir a ciclos de carregamentos de alta carga, visando a obtenção de

materiais com elevada dureza superficial, com a intenção de aumentar a dureza superficial e aumentar a resistência ao desgaste do material. Em grande parte das aplicações, normalmente tem-se a necessidade de uma dureza de superfície elevada combinada com um núcleo relativamente macio ou dúctil, visando proporcionar uma maior tenacidade do conjunto como um todo. A título de exemplo, pode-se citar o caso das engrenagens, as quais são geralmente solicitadas para condições de carregamento envolvendo severo desgaste na superfície e elevados esforços mecânicos ao longo de toda a seção transversal do citado componente (ASM METALS HANDBOOK, 1997).

A carbonitreção e a cementação realizadas dentro do campo austenítico do aço, diferem-se entre si na medida em que na primeira, tem-se o fornecimento tanto do carbono como também do nitrogênio, os quais tornam-se livres para difundirem-se no material. Isto é geralmente conseguido através da adição dos gases N_2 e CH_4 na mistura gasosa que forma o plasma, tal qual utilizada neste trabalho. Neste caso, a presença do nitrogênio e do carbono, difundidos simultaneamente na superfície do aço durante o tratamento, exigiria uma taxa de resfriamento menor para a obtenção da estrutura martensítica, quando da realização de têmpera direta a partir do patamar de temperatura de carbonitreção, o que facilitaria a obtenção da estrutura martensítica (ASM METALS HANDBOOK, 1997). Já a cementação por sua vez, beneficia o enriquecimento superficial do aço tratado pelo carbono, uma vez que na mistura gasosa utilizada para a formação do plasma é utilizado como fonte de carbono o gás metano (CH_4). Além dos gases já citados, costuma-se também utilizar para a obtenção do plasma os gases Ar, o qual é adicionado para fins de aquecimento da amostra pelo efeito de bombardeamento iônico, bem como o H_2 , o qual apresenta importante papel tanto na redução de óxidos como também no auxílio da manutenção do plasma ou da estabilidade do plasma, de acordo com Brunatto (2000).

Segundo Scheuer (2012), o princípio do processo de cementação por plasma pode ser descrito, basicamente, pela difusão de carbono na superfície de um metal aquecido até a uma determinada temperatura pelo bombardeamento das espécies do plasma. A transferência de carbono para a superfície da peça em tratamento é regido pela transmissão de átomos de carbono da mistura dos gases, por meio da ativação do plasma, conforme colocado por Edenhofer (2001), resultante da dissociação da molécula do hidrocarboneto.

De um modo geral, as temperaturas de tratamento da cementação realizada de modo convencional são entre 850 e 950 °C, nas quais a absorção e difusão de átomos de carbono provenientes da atmosfera de cementação pode facilmente ocorrer. Em peças produzidas pela técnica da metalurgia do pó a cementação resulta, também, em camadas endurecidas, sendo que a profundidade da camada é uma função do potencial de carbono da atmosfera utilizada, do tempo e da temperatura (DONG, 2009).

A camada superficial enriquecida de carbono no aço pode ser endurecida por uma têmpera direta finalizada a etapa de cementação ou posteriormente à etapa de cementação, com reaquecimento à temperatura de austenitização, seguido de têmpera. Para a MP, existe uma dificuldade de se controlar os parâmetros de cementação quando da existência de porosidade interligada, a qual tende afetar a penetração do carbono no interior do material. A difusão excessiva do carbono pode resultar em um endurecimento excessivo, podendo deixar o componente sinterizado frágil (DONG, 2009).

Dong (2009), em seu estudo sobre a distribuição da concentração de carbono e a microestrutura de materiais produzidos por metalurgia do pó preparados por carbo-sinterização, apresentou uma proposta de trabalho bastante similar à utilizada no presente trabalho, ou seja, a de se realizar simultaneamente a cementação durante a etapa de sinterização do aço estudado. Nesse estudo, Dong (2009) carbo-sinterizou amostras de aço baixa-liga a base de Fe - 2% Ni - 1.5% Cu - C) visando estudar a influência da temperatura de sinterização no coeficiente de difusão de carbono. As amostras tratadas atingiram porosidade relativa entre 6 e 13% e teores de carbono na superfície variando de 1,23 a 1,32% C, em peso. Após o tratamento térmico de têmpera das amostras carbo-sinterizadas, a dureza e a energia de impacto atingiram 48 HRC (cerca de 484 HV) e 13 J, respectivamente. A mudança na concentração de carbono ao longo da profundidade foi determinada quantitativamente por meio de análise química. Constatou-se que a carbo-sinterização pode fornecer um excelente desempenho em endurecimento da superfície de materiais confeccionados por MP. A utilização da carbo-sinterização foi capaz de fazer, de uma simples sinterização, um processo único onde se executa a cementação juntamente com a sinterização, sendo que através da mesma, podem ser facilmente alcançados maiores teores de carbono na superfície dos materiais confeccionados por MP, em comparação com a cementação ou sinterização

convencional realizadas de forma isolada ou separadamente. Os perfis de carbono obtidos para os compactados estudados, apresentando diferentes densidades a verde (6,0; 6,2; 6,8; 7,0 e 7,3 g/cm³) e carbo-sinterizados a 1150 °C, durante 90 min, tendem a ser menos profundos com o aumento da densidade a verde, sendo que a concentração de carbono decai suavemente a partir da superfície para o interior da peça. Conforme esperado para processos difusivos, o aumento da temperatura de carbo-sinterização resultou em maiores teores de carbono superficiais, em decorrência do maior coeficiente de difusão de carbono. Para as amostras com densidade a verde de 6,8 g/cm³ e carbo-sinterizadas a 1100 e 1180 °C, os teores de carbono medidos na camada foram da ordem de 1,34% e 1,72% C, em peso. Neste caso, coeficientes de difusão de $5,26 \times 10^{-6}$ e $6,72 \times 10^{-6}$ cm²/s foram estimados, respectivamente. A razão para isto é a presença de poros interligados típicos de materiais sinterizados, os quais aumentam a área da superfície de absorção dos átomos de carbono, aumentando também a capacidade de difusão dos átomos de carbono para o interior das amostras. Fica claro que a difusão de carbono está relacionada com a temperatura da carbo-sinterização e a densidade a verde do compactado, sendo que quanto maior a temperatura de tratamento e menor a densidade do material compactado, verifica-se relativamente uma maior difusão de carbono para dentro do material, no processo de carbo-sinterização. De forma resumida, a carbo-sinterização pode ser definida como um processo de uma única etapa em que cementação e sinterização são satisfeitas simultaneamente. Seu mérito, obviamente, é diminuir o custo de produção de componentes sinterizados os quais devem ser posteriormente tratados por cementação (DONG, 2009).

Por fim, estudos de cementação por plasma à baixa temperatura têm sido realizados por Scheuer (2011, 2012), junto ao Grupo de Tecnologia de Fabricação Assistida por Plasma de Metalurgia do Pó (CNPq) da UFPR, com o objetivo de determinar a potencialidade da referida técnica no tratamento de aços inoxidáveis martensíticos. Os resultados obtidos, como um todo, indicam que a técnica apresenta grande potencial de sucesso. Em Scheuer (2012), os tratamentos de cementação por plasma foram realizados com misturas gasosas de 80% Ar + 20% H₂ e teores de CH₄ compreendidos entre 0,25 e 1,00%, em volume, para taxas de fluxo de gás que variam entre $1,67 \times 10^{-6}$ e $6,68 \times 10^{-6}$ Nm³ s⁻¹. Os resultados indicam a obtenção de camadas cementadas duras e finas nas superfícies tratadas, chamadas de camada externa, bem como a existência de camadas de difusão na

matriz martensítica, sendo que a composição da mistura de gás desempenha um papel importante na cinética do processo.

Em Scheuer (2013) é apresentado o estudo da cinética do processo de cementação assistida por plasma a baixa temperatura em aço inoxidável martensítico. Os tratamentos foram realizados com uma mistura gasosa de 99,5% (80% H_2 + 20% Ar) + 0,5% de CH_4 a temperaturas de 623, 673, 723 e 773 K e para os tempos de 4, 8, 12 e 16 h. Os resultados indicam que a cementação por plasma a baixa temperatura é um processo controlado por difusão atômica. Neste trabalho a energia de ativação para o crescimento da camada externa cementada e camada de difusão foi calculada, tendo sido obtido os valores de 29 e 85 kJmol^{-1} , respectivamente. Evidenciou-se que uma camada aparentemente livre de precipitação só pode ser produzida quando a temperatura de processamento é suficientemente baixa (≤ 723 K) e o tempo suficientemente curto (≤ 12 h).

Scheuer (2011), confirma, ainda, que de um modo geral a elevada dureza que se obtém através do processo de cementação assistida por plasma a baixa temperatura deve-se à maior concentração de carbono a qual provoca a expansão do parâmetro de rede, que por sua vez introduz tensões residuais compressivas na malha expandida, resultando na obtenção de martensita expandida por carbono, neste caso, a expansão do parâmetro de rede associado com a supersaturação do carbono, formando solução sólida intersticial, combinada com o perfil de concentração de carbono e a restrição imposta pelo núcleo não cementado, resulta em tensões residuais compressivas na superfície do material, tensões estas que tendem a aumentar em muito a resistência à fadiga do material tratado.

3 APARATO EXPERIMENTAL E METODOLOGIA

Esta seção trata dos procedimentos adotados neste trabalho. Para atingir os objetivos propostos, procurou-se dividir o presente trabalho em partes distintas, as quais são descritas de forma detalhada na sequência, a saber:

- Matéria-prima utilizada e obtenção das amostras a verde;
- A câmara de sinterização por plasma;
- Procedimento utilizado para realização dos experimentos de sinterização por plasma;
- Caracterização das amostras sinterizadas;

3.1 MATÉRIA-PRIMA UTILIZADA E OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS A VERDE

A matéria-prima utilizada para a confecção das amostras no presente trabalho foi o pó de aço ABNT 410 LHC, da Hoganas do Brasil Ltda, cedido pela empresa Metaldyne. A compactação das amostras foi realizada em matriz uniaxial de duplo efeito em uma prensa manual, a 600 MPa, no Laboratório de Materiais (LABMAT) da UFSC, tendo sido obtidas amostras cilíndricas de 10 mm de diâmetro e aproximadamente 10 mm de altura. As amostras a verde apresentaram densidade relativa média da ordem de $6,81 \text{ g/cm}^3$, resultando em porosidade relativa da ordem de 18,7%.

A composição química do pó utilizado foi determinada em compactados a verde pela técnica de análise por microsonda de energia dispersiva de raios-X, através do uso de uma microsonda NORAN SYSTEM SIX acoplada ao microscópio eletrônico. Neste caso, a área de análise do feixe incidente de elétrons foi da ordem de $700 \times 900 \mu\text{m}^2$, obtida a partir de uma ampliação de imagem de 100x, usando-se energia de 15 kV. Os resultados da análise química para os elementos leves tais como C, N e O foram desconsideradas pelo fato da técnica usada não ser adequada para a caracterização destes elementos leves. Porém, para os elementos mais pesados, tais como os metais Fe, Cr, Si, entre outros, esta técnica foi utilizada para a caracterização dos mesmos, já que para estes elementos, a técnica permite uma

avaliação de forma semi-quantitativa. Os elementos C e S presente no pó utilizado foram determinados via técnica de combustão direta e absorção no infravermelho, usando-se um analisador HORIBA EMIA-1200.

3.2 A CÂMARA DE SINTERIZAÇÃO POR PLASMA

O processo de sinterização foi realizado em uma câmara de plasma com parede fria, sendo que o aquecimento da amostra para a temperatura de tratamento é realizado via plasma, por meio de bombardeamento de íons e espécies neutras rápidas. Esta câmara encontra-se no Laboratório de Tecnologia de Pós e Plasma (LTPP) do Departamento de Engenharia Mecânica (DEMEC), da Universidade Federal do Paraná (UFPR). A Figura 12 apresenta esquematicamente uma instalação de sinterização por plasma similar à utilizada para a realização deste trabalho (appud HAMMES, 2006).

A câmara utilizada é construída de um cilindro de aço inox de aproximadamente 400 mm x 350 mm (diâmetro x comprimento) montado no sentido da vertical, tendo nas suas extremidades duas tampas, também feitas de aço inoxidável, vedadas com borrachas de silicone nas bases do cilindro. Uma fonte de potência de corrente contínua do tipo pulsada, com período de pulso de 240 μ s, tempo de pulso ligado podendo variar no intervalo entre 10 e 230 μ s e tensão entre 400 e 700 V, alimenta o processo. O eletrodo positivo, constituindo-se no anodo, é conectado na carcaça da câmara de processamento, sendo a mesma aterrada. Por sua vez, o eletrodo negativo, denominado de cátodo, constitui-se no corpo-de-prova (amostra) a ser tratado. A temperatura de tratamento é medida utilizando-se um termopar do tipo K (*chromel-alumel*). A instalação conta ainda com uma bomba de vácuo mecânica de duplo estágio, com vácuo limite da ordem de 10^{-2} Torr, e fluxímetros de 500 sccm para os gases Ar, N₂ e H₂ e um fluxímetro de 5 sccm para o gás CH₄.

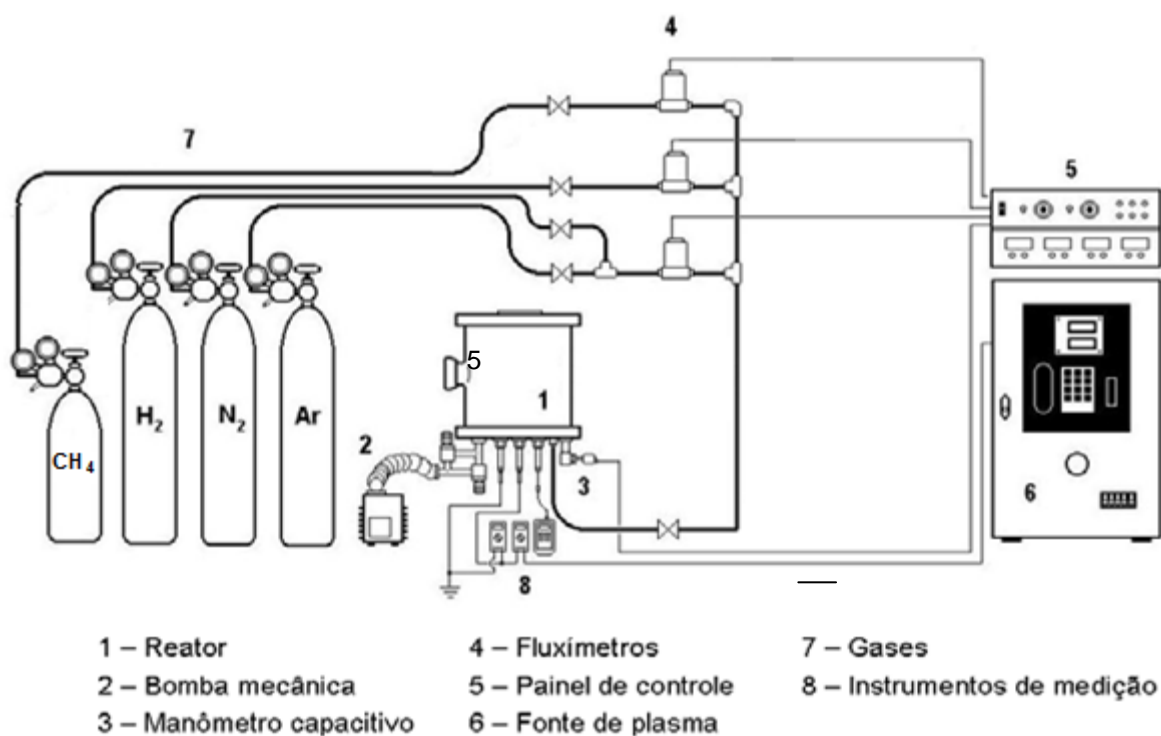


Figura 12 - Desenho esquemático do reator de plasma (adaptado de Hammes, 2006).

3.3 PROCEDIMENTOS USADOS NA REALIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS DE SINTERIZAÇÃO POR PLASMA

Esta etapa do trabalho foi realizada em duas partes, procurando-se separar o estudo da sinterização das amostras em atmosfera contendo nitrogênio e em atmosfera contendo carbono. Para fins comparativos, experimentos em atmosfera contendo nitrogênio + carbono também foram realizados. No ANEXO I é apresentado de forma resumida os principais resultados do estudo preliminar que foi realizado visando determinar os parâmetros de estudo adotados para a realização do presente trabalho, sendo indicados também os critérios que foram utilizados para a escolha dos mesmos.

3.3.1 Sinterização em atmosfera contendo nitrogênio

O tratamento simultâneo de sinterização-nitretação foi realizado em atmosfera contendo nitrogênio na mistura gasosa de 60% N_2 + 20% Ar + 20% H_2 , em volume, para temperatura de 1100 °C e tempo de sinterização de 60 minutos, usando-se um

fluxo de 480 sccm e pressão de 9 Torr, com resfriamento na mistura gasosa de processamento sob alto fluxo. Durante o ciclo térmico de processamento, a amostra foi submetida primeiramente a uma etapa de limpeza sob plasma de H_2 , a 400 °C, durante 10 minutos, na pressão de 3 Torr, realizada previamente à sinterização. Esta condição de estudo foi similar às usadas no estudo de sinterização em atmosfera contendo carbono, conforme é apresentado de forma detalhada na sequência.

3.3.2 Sinterização em atmosferas contendo carbono

Os tratamentos simultâneos envolvendo carbonitreção e cementação foram realizados em atmosferas contendo carbono na temperatura de 1100 °C, com tempo de 60 minutos, para quatro condições distintas: a) Sinterização-Carbonitreção na mistura gasosa de 99% ($60\% N_2 + 20\% Ar + 20\% H_2$) + 1,0% CH_4 , fluxo de 480 sccm, com uma pressão de 15 Torr; b) Sinterização-Cementação na mistura gasosa de 99% ($80\% Ar + 20\% H_2$) + 1,0% CH_4 , sob fluxo de 480 sccm, com uma pressão de 9 Torr; c) Sinterização-Cementação a baixo fluxo, usando-se 120 sccm, com uma pressão de 9 Torr; e d) Sinterização-Cementação em atmosfera de baixo H_2 , na mistura de 94% $Ar + 5\% H_2 + 1\% CH_4$, fluxo de 480 sccm e com uma pressão de 9 Torr. Em todos os tratamentos aqui indicados foi realizada a etapa de limpeza da amostra por plasma, para as mesmas condições já apresentadas na etapa de sinterização em atmosfera contendo nitrogênio.

O procedimento adotado para o resfriamento das amostras após a etapa de sinterização em atmosfera contendo carbono, para todas as condições estudadas, consistiu do uso de elevado fluxo de mistura gasosa. Foram colocados todos os fluxímetros na condição de abertura máxima, incidindo-se, os gases de tratamento diretamente sobre a superfície plana da amostra, na condição de fluxo máximo, imediatamente após realizado o desligamento da descarga elétrica. Com este procedimento, procurou-se assim promover a têmpera das amostras. A Figura 13, apresenta as curvas de resfriamento obtidas para todas as condições estudadas, incluindo-se aqui a curva da condição de nitreção para fins do estudo comparativo. Nesta figura incluiu-se o nariz relativo à transformação da austenita em ferrita, segundo o diagrama TTT do aço ABNT 410 apresentado por Lippold (2005). Nota-se que as curvas de resfriamentos obtidas estão projetadas abaixo e à esquerda do

“nariz” mostrado, o que seria um indicativo da realizado com êxito do processo de têmpera ao menos para a região superficial das amostras enriquecidas com carbono aqui tratadas. Segundo Lippold (2005), para se evitar a formação da ferrita, para o caso de um aço ABNT 410, há que se resfriar abaixo de 700 °C, para tempos inferiores a 200 s, tendo-se assim condição necessária para a formação de martensita. Deve-se destacar ainda que, a priori, para a matéria-prima aqui utilizada (aço ABNT 410 LHC), a qual apresenta teores de carbono tão somente da ordem de 0.008%, em peso, conforme detalhado na sequência, a referida curva de transformação da austenita em ferrita tende a se apresentar praticamente encostada no eixo das ordenadas, representado pela temperatura, o que indicaria praticamente a impossibilidade de obtenção da estrutura martensítica no núcleo não alterado quimicamente das amostras aqui sinterizadas.

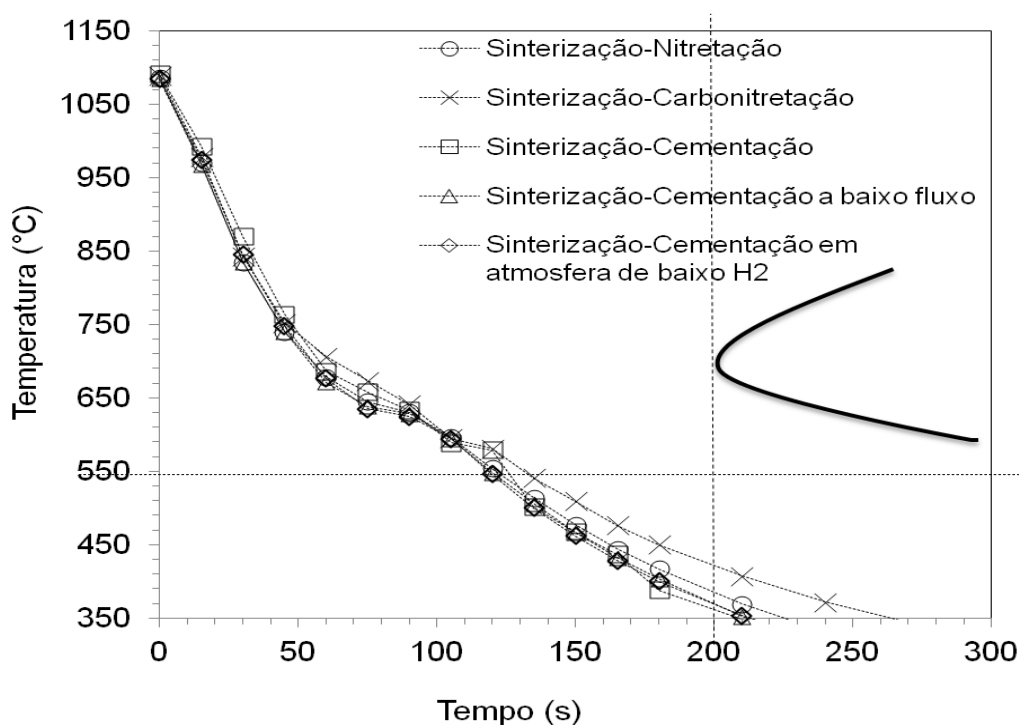


Figura 13 - Curvas de resfriamento das amostras sinterizadas, submetidas a resfriamentos sob condições de alto fluxo de mistura gasosa. Incluiu-se o “nariz” da curva de transformação da austenita em ferrita, de acordo com Lippold (2005).

3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

Todas as amostras sinterizadas e tratadas simultaneamente foram submetidas à caracterização em termos de microestrutura, morfologia superficial,

determinação das fases presentes e microdureza, cujos procedimentos são descritos a seguir.

3.4.1 Análise metalográfica

A preparação das amostras para exame metalográfico constou das etapas de corte com disco diamantado, embutimento em baquelite, lixamento usando-se lixas de grau 120, 240, 400, 600, 1000 e 1500, posterior polimento em pasta de diamante de 1 μm e ataque químico com reagente Marble para períodos de 40 segundos. As amostras foram então examinadas por microscopia ótica, através do uso de um microscópio ótico Olympus BX51M.

3.4.2 Morfologia da superfície da amostra sinterizada

A morfologia da superfície das amostras sinterizadas por plasma foi caracterizada por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) usando-se um microscópio da marca JEOL modelo JSM-6360LV, para aumentos que variaram de 100 à 5000x.

3.4.3 Determinação das fase presentes nas superfícies das amostras sinterizadas

Para a determinação das fases presentes nas superfícies das amostras sinterizadas foi usada a técnica de difratometria de raios-X (DRX). Para tanto, fez-se uso de um difratômetro da marca PANALYTICAL de modelo EMPYREAN, com detector X-celerator, utilizando tubo de Cobre. O intervalo de varredura foi entre 30 à 100°, usando-se configuração θ -2 θ , passo de 0.02° e tempo por passo de 5 s, resultando em 3500 passos com tempo de varredura total estimado da ordem de 290 minutos. No entanto, com o uso do software + detector X-celerator, o tempo de varredura total efetivo foi diminuído para cerca de 4 minutos, para cada análise.

3.4.2 Determinação da dureza das amostras sinterizadas

A medida da dureza superficial e a determinação dos perfis de microdureza das amostras sinterizadas foi realizada com o auxílio de um microdurômetro da

marca SHIMADZU, modelo HMV-2T. As medições de microdureza foram realizadas no topo (região exposta ao plasma), na base (região mantida em contato com o suporte, não ficando exposta a descarga luminescente) e no centro, ao longo do perfil, após o corte das amostras em disco diamantado. Para tanto, fez-se uso de uma carga de 25 g com tempo de aplicação de carga especificado em 10 segundos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA UTILIZADA E OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS A VERDE

A Figura 14 apresenta os resultados da análise química de uma amostra a verde obtida por microsonda de energia dispersiva de raios-x, para os elementos Fe, Cr e Si, confirmando-se a composição do pó utilizado no presente trabalho. Neste caso, os valores dos obtidos para os elementos leves tais como C, N, e O foram desconsiderados, uma vez que a técnica utilizada não é sensível o suficiente para a determinação quantitativa destes elementos. Assim sendo, de forma complementar, os teores de C e S, indicados por (*) na tabela da Fig. 14, foram obtidos por meio da técnica de combustão direta e absorção no infravermelho, conforme procedimento indicado anteriormente no item 3.1 deste trabalho.

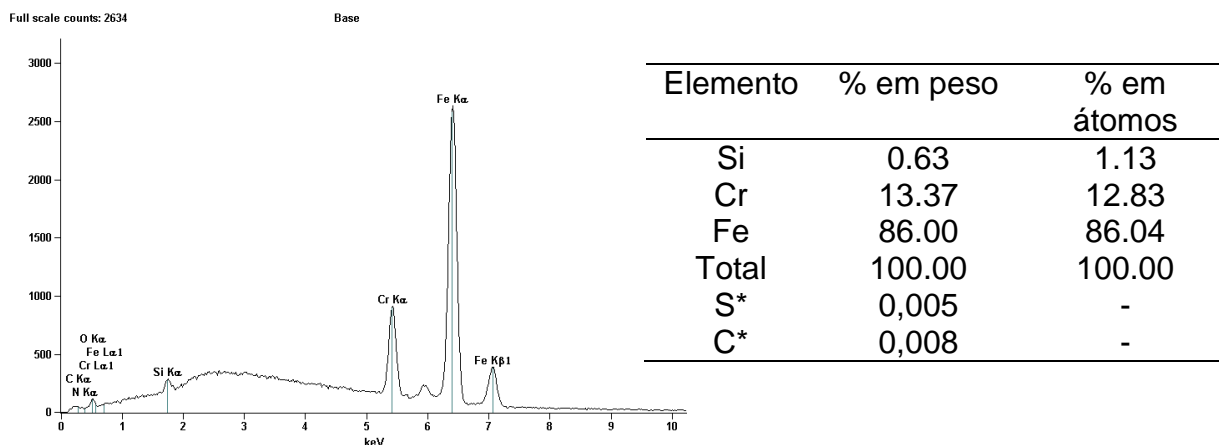


Figura 14 - Espectro obtido por microsonda e tabela indicando a composição química do pó utilizado, determinado em uma amostra a verde típica.

Na Figura 15 tem-se os padrões obtidos por DRX, na configuração θ -2- θ , para o compactado a verde do pó utilizado como matéria-prima. Os cinco picos de difração indicados na faixa de varredura de 30-120°, nas posições de 2θ de 44,50, 64,74, 82,55, 99,24, 116,79°, seguem o padrão de DRX esperado para a fase Fe- α (de acordo com JCPDF 06-0696).

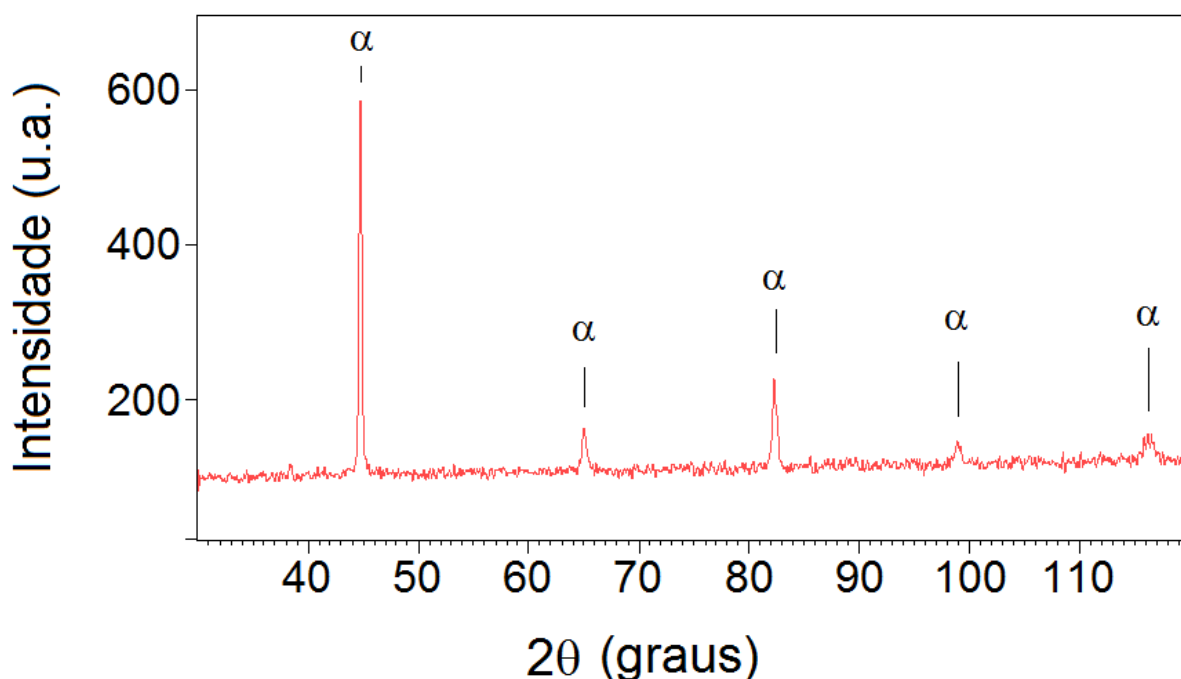


Figura 15 - DRX obtido para amostra a verde do aço ABNT 410 LHC.

4.2 SINTERIZAÇÃO EM ATMOSFERA CONTENDO NITROGÊNIO

Aqui estão apresentados os principais resultados obtidos para a amostra processada na condição específica para o tratamento simultâneo de Sinterização-Nitretação. Os resultados estão separadamente, visando um melhor entendimento da parte do leitor.

4.2.1 Caracterização metalográfica e de superfície

Na Figura 16 é apresentada micrografias da seção transversal da amostra sinterizada-nitreitada, detalhando a superfície exposta ao plasma e o núcleo da amostra não exposto ao plasma. Na Figura 16(a), a presença de contornos fortemente atacados, seria um forte indício da ocorrência de sensitização da liga sinterizada na presente condição. Este efeito é totalmente indesejável, pois tende a fragilizar a liga obtida, levando a mesma a fraturar principalmente nos contornos entre partículas onde a suposta sensitização se faz presente. Um estudo detalhado do comportamento a corrosão das amostras sinterizadas na presente condição seria recomendável, ficando como sugestão para trabalhos futuros a realização do mesmo. Por fim, pode-se

observar uma região superficial, com espessura da ordem de 6-8 μm , a qual provavelmente é formada por nitrogênio dissolvido em solução sólida na matriz ferrosa e/ou precipitados muito finos de nitreto, conforme discutido à frente nos resultados de DRX, apresentando microestrutura na superfície supostamente constituída por martensita de nitrogênio.

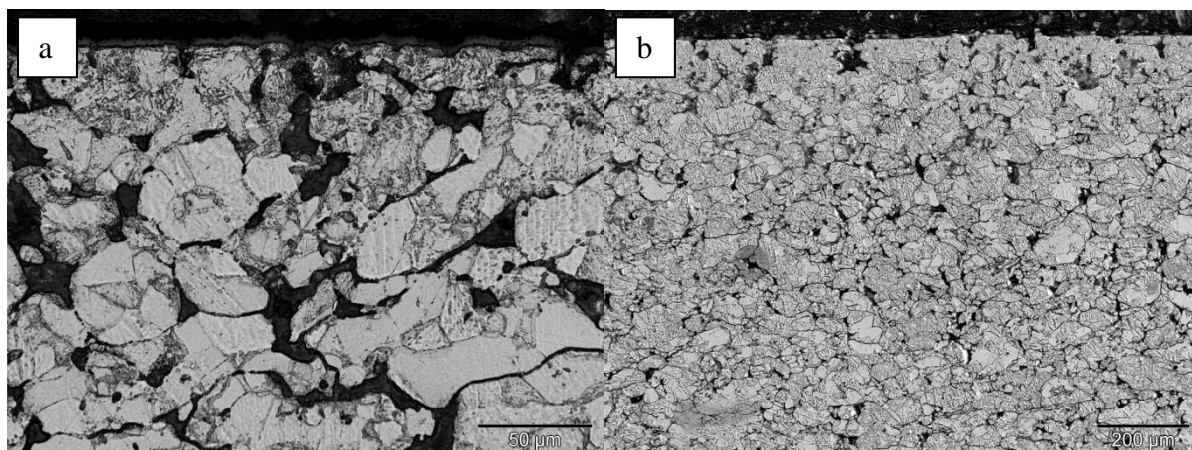


Figura 16 - Micrografias obtidas para diferentes aumentos em microscópio ótico, apresentando detalhes da microestrutura do ABNT 410 LHC sinterizada com atmosfera contendo nitrogênio para tempo de 60 minutos e temperatura de 1100 °C: a) 500x; e b) 100x.

A Figura 17 apresenta uma imagem de MEV da amostra. Os resultados a partir da visualização da imagem obtida indicam há evidências de regiões em que não houve formação de *necks* de sinterização, decorrente provavelmente da elevada porosidade relativa da amostra, a qual varia entre 14,5 e 18,7%. Outro aspecto importante a ser considerado diz respeito à temperatura de sinterização utilizada, a qual foi de 1100 °C, bem como a taxa de resfriamento à qual a amostra foi submetida. Para esta condição de estudo, na atmosfera usada de 60% N_2 + 20% Ar + 20% H_2 , a temperatura de sinterização aliada à taxa de resfriamento obtida pode ter sido insuficiente visando a otimização da redução de óxido de cromo. Ao menos para as condições estudadas, o resultado aqui obtido não é promissor, sendo possível afirmar que o tratamento simultâneo de Sinterização-Nitretação apresentaria reduzida potencialidade no sentido de se obter um componente sinterizado de qualidade.

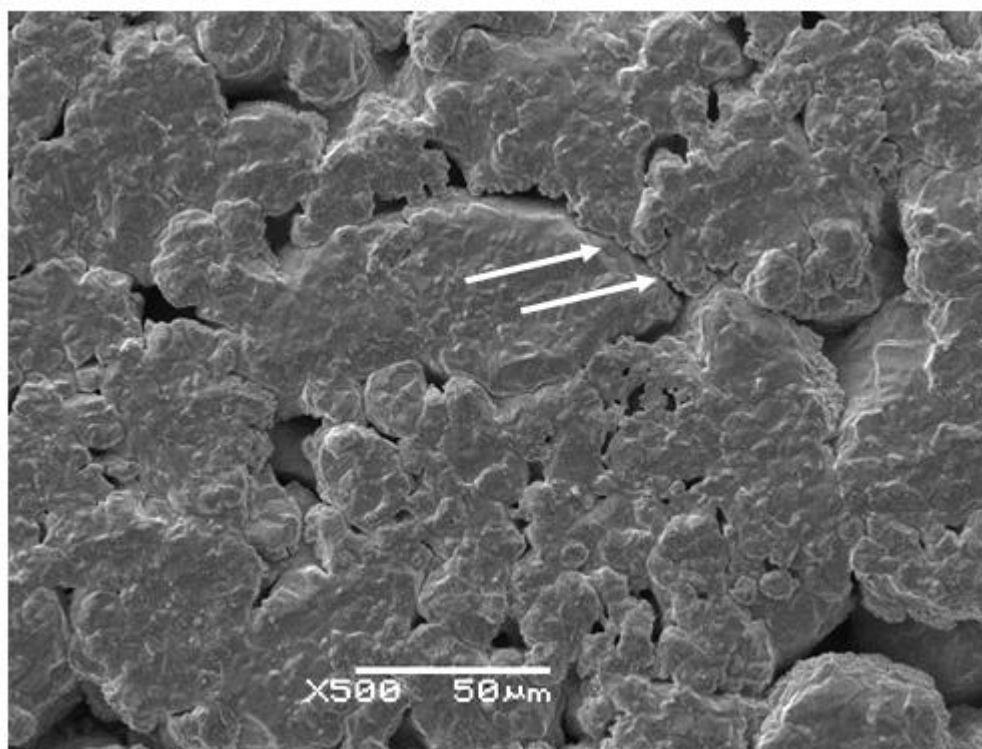


Figura 17 - MEV do aço ABNT 410 LHC, após sinterização de 60 minutos e temperatura de 1100 °C, com aumento de 500x.

4.2.2 Caracterização das fases nas superfícies sinterizadas

A Figura 18 apresenta o difratograma típico obtido para esta condição de tratamento, indica somente a presença da fase ferrita ($\text{Fe-}\alpha$ com estrutura CCC (de acordo com JCPDS 06-0696)). Apesar do difratograma obtido na superfície tratada não apresentar qualquer fase diferente da matriz ferrítica observada na micrografia, pode-se concluir, a partir destes resultados, que as condições de tratamento aqui utilizadas não são suficientes para garantir a transformação martensítica do material como um todo, incluindo a alteração do núcleo do substrato. Neste caso, a referida transformação martensítica devido a presença de nitrogênio em solução sólida está associada tão somente na superfície tratada, ou seja, alterada quimicamente. Deve-se destacar que a fase martensita de nitrogênio não foi detectada nos DRX obtidos. Portanto a hipótese da existência da martensita de nitrogênio na superfície tratada é fortemente fundamentada nos resultados da microestrutura e os de microdureza conforme será visto na sequência.

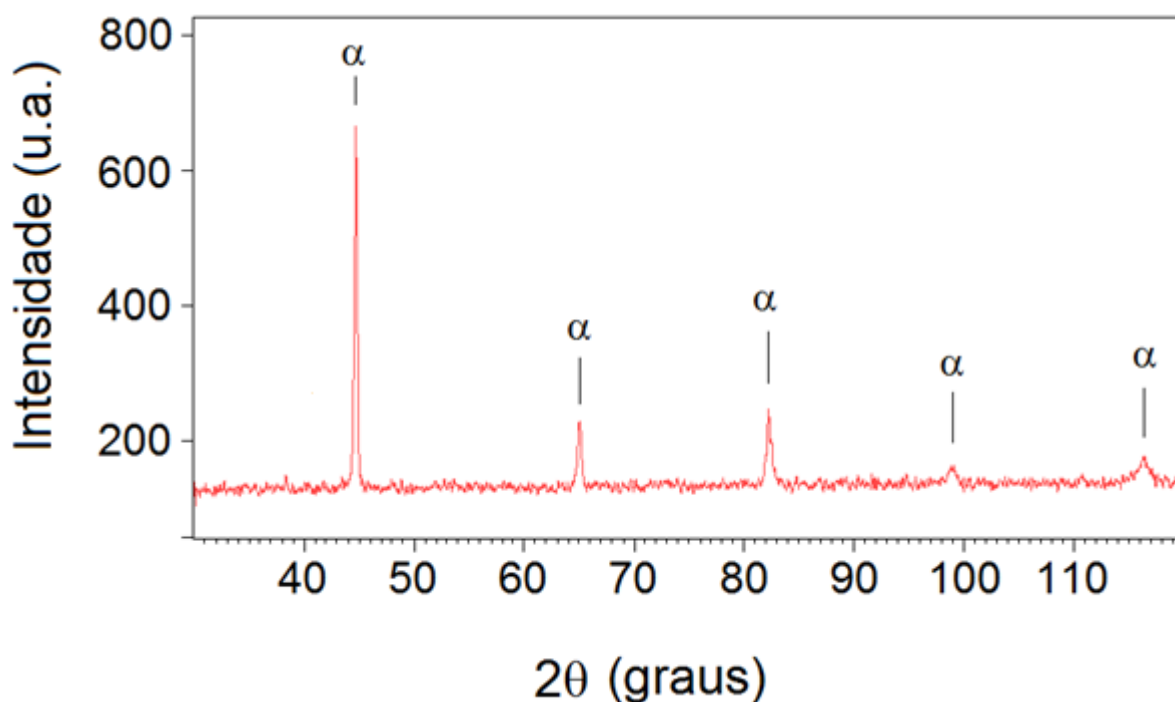


Figura 18 - Difratoograma da amostra nitretada na mistura gasosa de 60% N_2 + 20% Ar + 20% H_2 por 60 minutos a 1100 °C, com controle de resfriamento sob alto fluxo de gás.

4.2.3 Caracterização da dureza

A Figura 19 mostra o perfil de microdureza da amostra, confirmando que a amostra apresenta ganho de dureza significativo somente muito próximo à superfície e com pequeno ganho para maiores profundidades. De qualquer modo, o aumento de dureza verificado na superfície tratada (Figura 19) é um bom indicativo da existência martensita na amostra tratada. O valor médio e desvio padrão das medidas da dureza superficial da amostra foi de $390 \pm 55 \text{ HV}_{0,025}$, respectivamente. No núcleo a dureza medida foi de $235 \pm 15 \text{ HV}_{0,025}$. Esses valores evidenciam que houve ganho da ordem de 66% na dureza, comparando-se a superfície tratada com o núcleo da amostra.

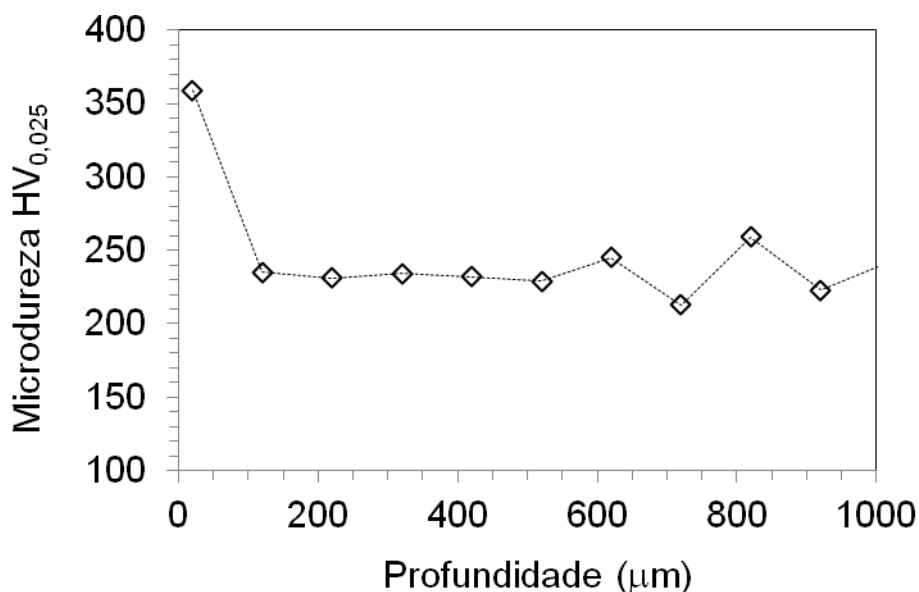


Figura 19 - Perfil de microdureza da amostra nitretada na mistura gasosa de 60% N₂ + 20% Ar + 20% H₂ por 60 minutos a 1100 °C com controle de resfriamento sob alto fluxo de gás.

4.3 SINTERIZAÇÃO EM ATMOSFERAS CONTENDO CARBONO

4.3.1 Processo simultâneo de sinterização-carbonitretação

Aqui são apresentados os principais resultados da amostra submetida ao tratamento sinterização-carbonitretação, realizado na mistura gasosa 99% (60% N₂ + 20% Ar + 20% H₂) + 1,0% CH₄, em volume.

4.3.1.1 Caracterização metalográfica e de superfície

Na Figura 20 é apresentada micrografia típica da amostra submetida ao tratamento de sinterização-carbonitretação. Analisando a micrografia da superfície para o núcleo da amostra, pode-se observar a presença de quatro regiões bem distintas, na superfície tratada, à parte do núcleo não-alterado quimicamente, a saber: a) uma camada mais superficial, bastante rica em precipitados finos, a qual se supõe ser constituída principalmente a base de carbonetos; b) uma região, logo abaixo, rica provavelmente em austenita-retida com carbonetos grosseiros nos contornos de grão (estas duas primeiras camadas identificadas como Região A); c) na sequência, uma região supostamente rica em austenita-retida com martensita

nos contornos de grão; e d) uma região rica em martensita fina (estas duas últimas camadas identificadas como Região B, na figura). O conjunto destas quatro regiões distintas, constituindo-se na camada carbonitretada obtida, totaliza cerca de 750 μm de profundidade, valor este confirmado tanto pela observação metalográfica como também obtido junto ao perfil de microdureza obtido para esta amostra, conforme visto a frente.

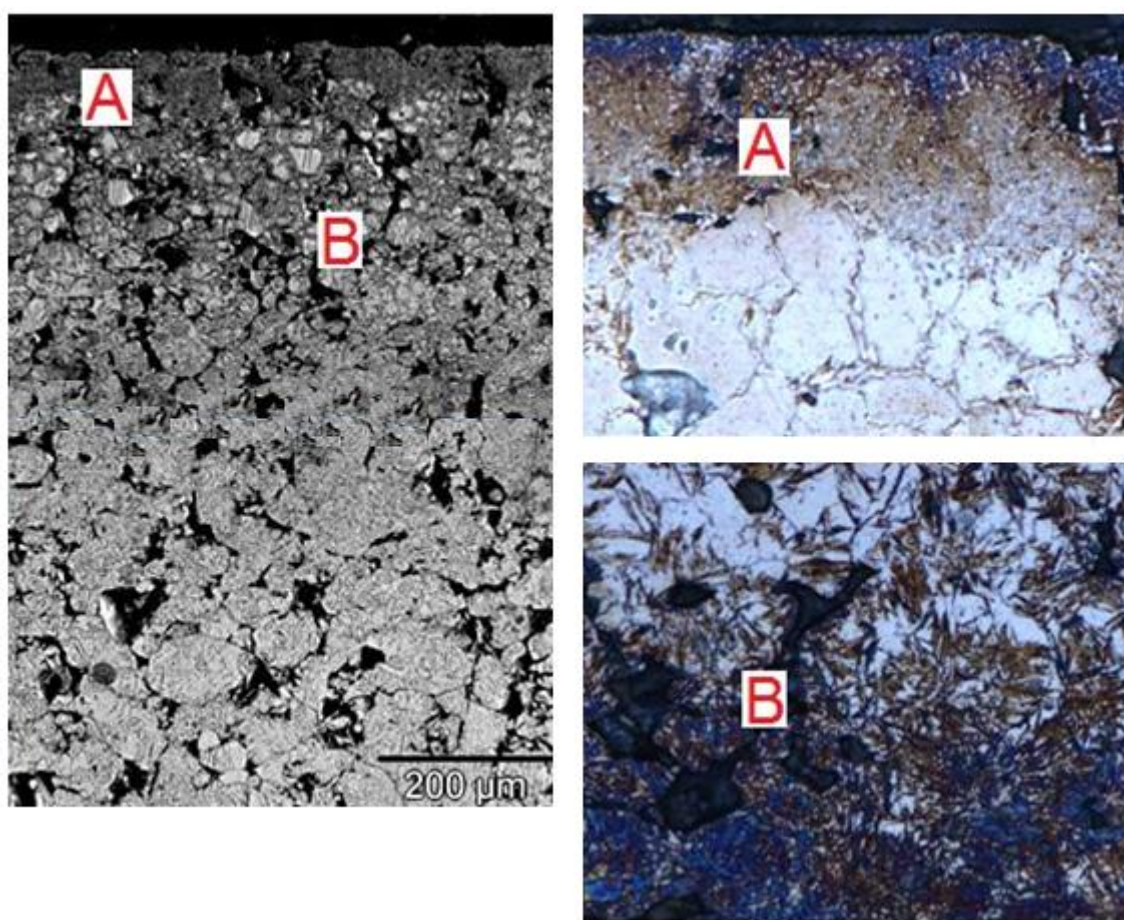


Figura 20 - Micrografia típica da amostra submetida ao tratamento sinterização-carbonitretação.

A Figura 21 apresenta a imagem de MEV da amostra tratadas para a condição de sinterização estudada. Os resultados indicam uma leve texturização, a qual é comum em superfícies expostas ao bombardeamento pelas espécies do plasma, que é o caso do presente trabalho.

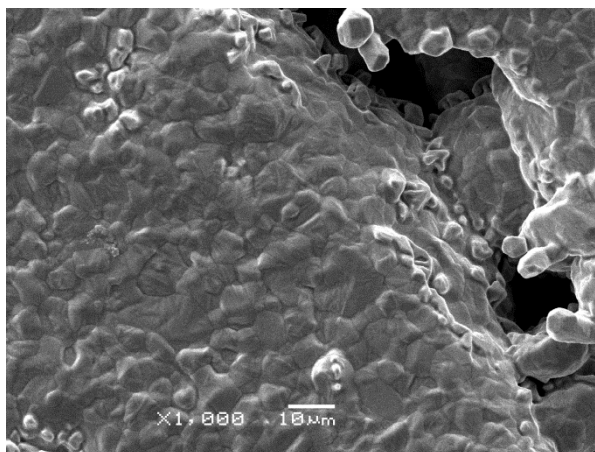


Figura 21 - Aspecto da superfície de amostra sinterizada-carbonitretada na mistura gasosa de 99% (60% N₂ + 20% Ar + 20% H₂) + 1,0% CH₄, em volume.

4.3.1.2 Caracterização das fases na superfície da amostra sinterizada

A Figura 22 apresenta o difratograma da amostra tratada, o padrão de difração obtido para esta condição de tratamento indica a presença da fase martensita, aqui indicada pelos picos da ferrita (Fe- α) de acordo com JCPDS 06-0696, de austenita retida (Fe- γ), de acordo com JCPDS 33-0397 e de carbonetos do tipo χ -Fe₅C₂, com estrutura monoclinica, de acordo com JCPDS 89-6158.

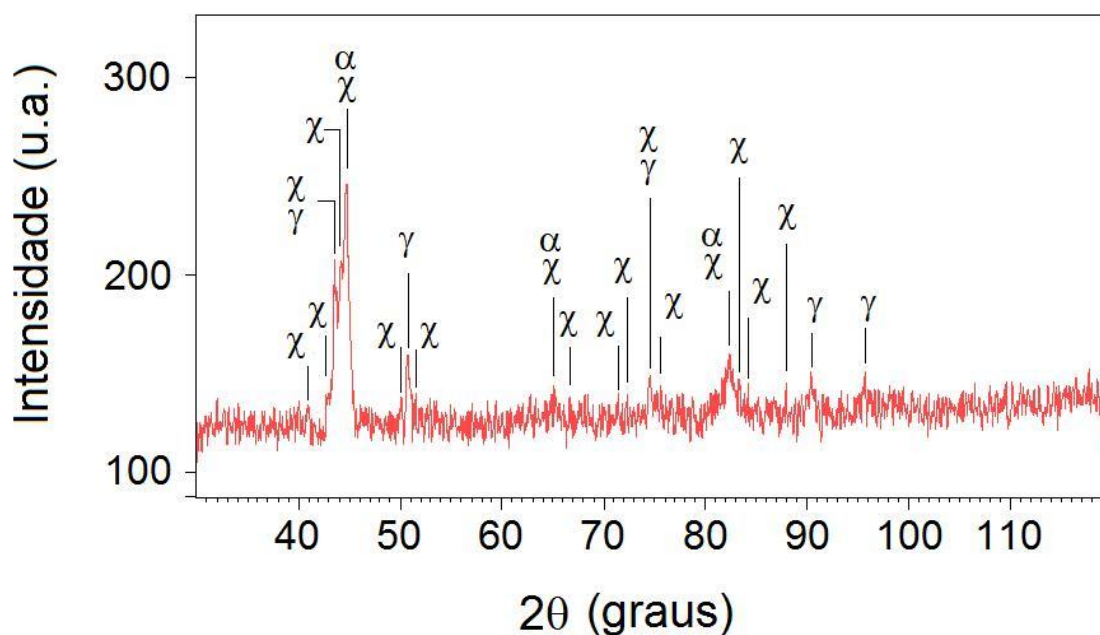


Figura 22 - Difratograma da amostra carbonitretada na mistura gasosa de 99% (60% N₂ + 20% Ar + 20% H₂) + 1,0% CH₄.

4.3.1.3 Caracterização da dureza

Os valores de dureza superficial e o perfil de dureza da amostra tratada na presente condição são mostrados na Tabela 2 e Figura 33, respectivamente. Neste caso, a dureza da superfície, medida no topo da amostra, foi de $870 \pm 75 \text{ HV}_{0,025}$, sendo que para a profundidade de $750 \mu\text{m}$, durezas da ordem de 450 HV podem ser verificadas. A baixa dureza evidenciada para o núcleo da amostra é forte evidência de que este sofreu um processo de recozimento, sendo que as condições de resfriamento aqui obtidas foram suficientes para temperar tão somente a superfície carbonitretada.

4.3.2 Processo simultâneo de sinterização-cementação

Aqui são apresentados os resultados da mostra submetida ao tratamento sinterização-cementação na mistura gasosa base de 99% ($80\% \text{ Ar} + 20\% \text{ H}_2$) + $1,0\% \text{ CH}_4$, em volume, sob fluxo de mistura gasosa de 480 sccm.

4.3.2.1 Caracterização metalográfica e de superfície

Analisando a Figura 23, a micrografia da superfície para o núcleo da amostra, pode-se observar também a presença de quatro regiões bem distintas na superfície tratada, à parte do núcleo não-alterado, a saber: a) uma camada mais superficial, bastante rica em precipitados finos, a qual se supõe ser constituída principalmente a base de cementita; b) uma região, logo abaixo, rica provavelmente em austenita-retida com carbonetos grosseiros e com alguma martensita nos contornos de grão (estas duas primeiras camadas identificadas como Região A); c) na sequência, uma região supostamente rica em austenita-retida com martensita nos contornos de grão; e d) uma região rica em martensita fina (estas duas últimas camadas identificadas como Região B, na figura). O conjunto destas quatro regiões distintas, constituindo-se na camada cementada obtida, totaliza também cerca de $750 \mu\text{m}$ de profundidade.

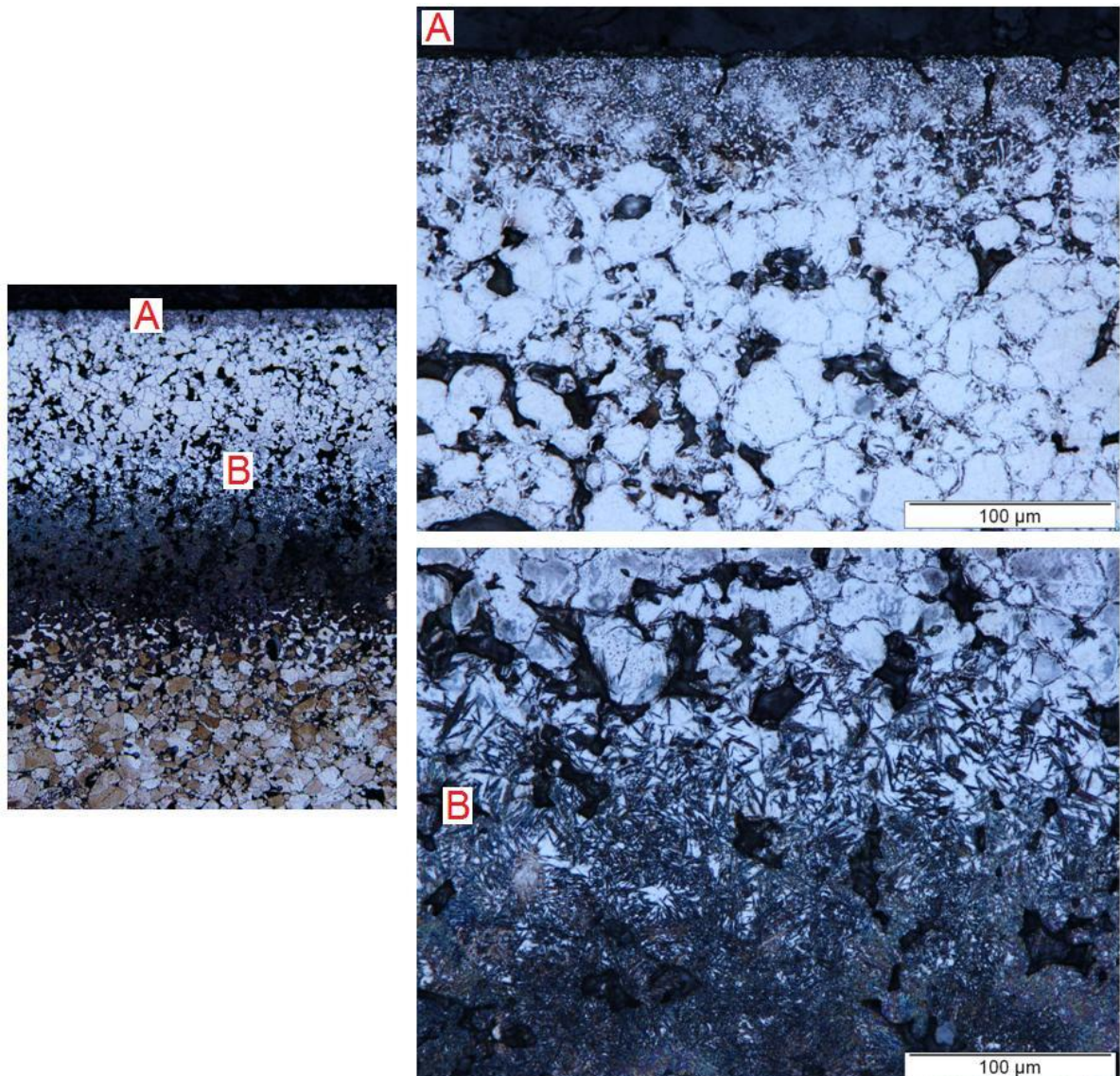


Figura 23 - Micrografia típica da amostra submetida ao tratamento cementação.

A Figura 24 apresenta a imagem de MEV da amostra tratada para a presente condição de sinterização estudada. O resultado indica que a sinterização foi bem executada. Esta afirmação é baseada no fato de que os poros apresentam um bom grau de arredondamento. A morfologia obtida indica a formação de um alto grau de texturização, diferente do obtido para a amostra submetido ao tratamento de sinterização carbonitreção, já apresentado.

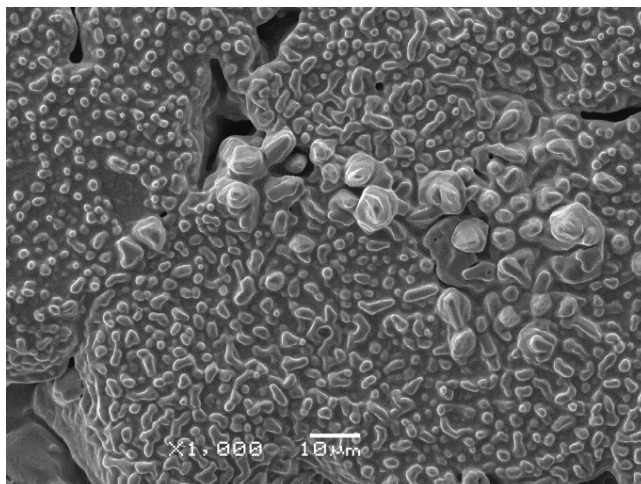


Figura 24 - Aspecto da superfície de amostra sinterizada-cementada na mistura gasosa base de 99% (80% Ar + 20% H₂) + 1,0% CH₄

4.3.2.2 Caracterização das fases na superfície da amostra sinterizada

A Figura 25 apresenta o difratograma da amostra cementada, na mistura gasosa base de 99% (80% Ar + 20% H₂) + 1,0% CH₄. Os padrões de difração obtidos para esta condição de tratamento indicam a presença da martensita, aqui indicada pelos picos de Fe- α , de acordo com JCPDS 06-0696, de cementita (Fe₃C), apresentando estrutura ortorrômbica (de acordo com JCPDS 35-0772) e austenita-retida (Fe- γ), representada pela carta JCPDS 33-0397.

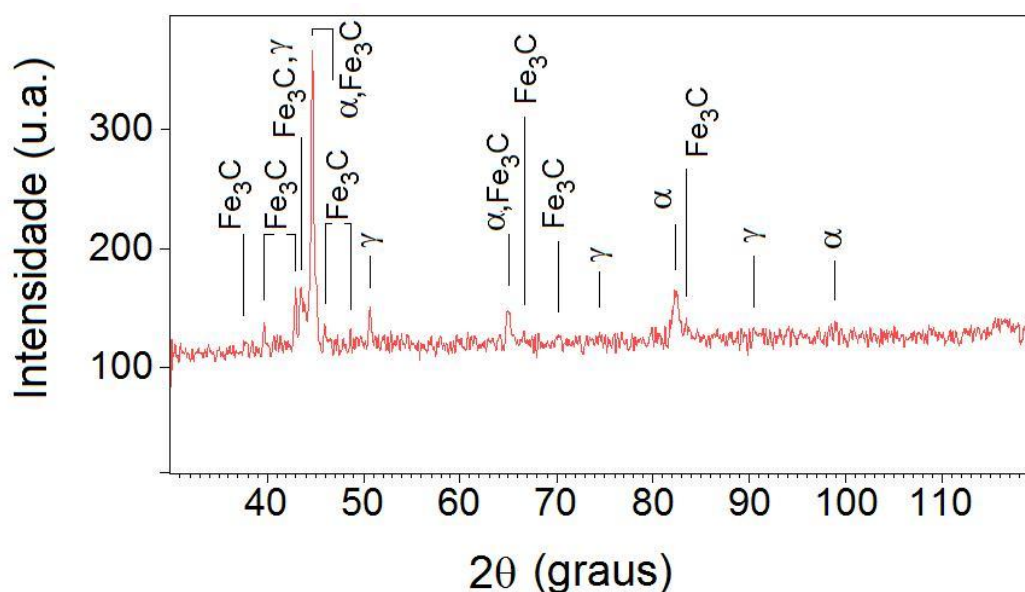


Figura 25 - Difratograma da amostra cementada na mistura gasosa base de 99% (80% Ar + 20% H₂) + 1,0% CH₄

4.3.2.3 Caracterização da dureza

Os valores de dureza superficial e o perfil de dureza da amostra tratada na presente condição são mostrados na Tabela 2 e Figura 33, respectivamente. Neste caso, a dureza da superfície, medida no topo da amostra, foi de $950 \pm 150 \text{ HV}_{0,025}$, sendo que para a profundidade de $750 \mu\text{m}$, durezas da ordem de 500 HV podem ser verificadas. A baixa dureza evidenciada para o núcleo da amostra é aqui também observada, dando forte suporte à hipótese de que o núcleo da amostra foi tão somente recozido.

4.3.3 Processo simultâneo de sinterização-cementação a baixo fluxo

Aqui são apresentados os resultados da mostra submetida ao tratamento sinterização-cementação em baixo fluxo na mistura gasosa base de 99% ($80\% \text{ Ar} + 20\% \text{ H}_2$) + $1,0\% \text{ CH}_4$, em volume, sob fluxo de mistura gasosa de 120 sccm .

4.3.3.1 Caracterização metalográfica e de superfície

Na Figura 26 é apresentada micrografia e difratograma típicos da amostra submetida ao tratamento sinterização-cementação a baixo fluxo (120 sccm), realizado na mistura gasosa 99% ($80\% \text{ Ar} + 20\% \text{ H}_2$) + $1,0\% \text{ CH}_4$, em volume. Diferentemente neste caso, analisando a micrografia da superfície para o núcleo da amostra, pode-se observar nitidamente a presença de apenas duas regiões bem distintas na superfície tratada, à parte do núcleo não-alterado, a saber: a) uma camada mais superficial (identificada como Região A), constituída essencialmente de martensita grosseira, típica de elevado teor de carbono, com alguma austenita-retida e supressão praticamente total da fase cementita; e b) uma região, logo abaixo, rica em martensita fina (identificada como Região B, na figura). O conjunto destas duas regiões distintas, constituindo-se na camada cementada a baixo fluxo obtida, totaliza cerca de $500 \mu\text{m}$ de profundidade, valor este confirmado pela observação metalográfica e o perfil de microdureza obtido, conforme visto a frente.

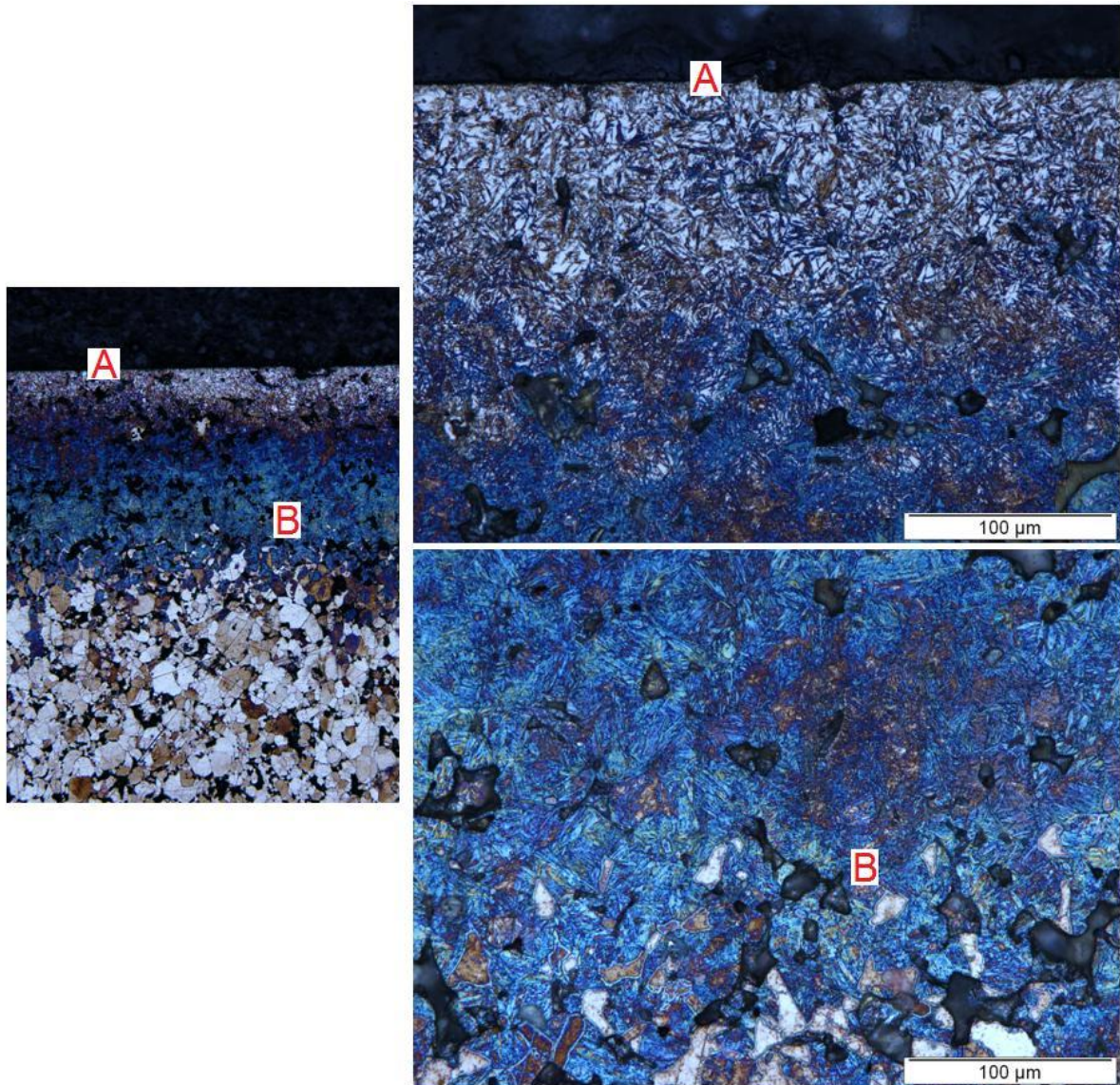


Figura 26 - Micrografia típica da amostra submetida ao tratamento cementação a baixo fluxo (120sccm).

A Figura 27 apresenta a imagem de MEV da amostra tratadas para a condição de sinterização estudada. O resultado indica a presença de uma suave texturização, a qual é muito menos intensa que a verificada para a amostra sinterizada-cementada em alto fluxo.

4.3.3.3 Caracterização da dureza

Os valores de dureza superficial e o perfil de dureza da amostra tratada na presente condição são mostrados na Tabela 2 e Figura 33, respectivamente. Neste caso, a dureza da superfície, medida no topo da amostra, foi de $750 \pm 70 \text{ HV}_{0,025}$, sendo que o perfil de microdureza, neste caso, decai suavemente para a dureza do núcleo não-alterado quimicamente, para a profundidade de cerca de $500 \mu\text{m}$.

4.3.4 Processo simultâneo de sinterização-cementação com baixo H_2

Aqui são apresentados os resultados da mostra submetida ao tratamento sinterização-cementação com baixo H_2 , na mistura gasosa base de 94% Ar + 5% H_2 + 1,0% CH_4 , em volume, sob fluxo de mistura gasosa de 120 sccm.

4.3.4.1 Caracterização metalográfica e de superfície

Na Figura 29 é apresentada micrografia típica da amostra obtida. Analisando a micrografia da superfície para o núcleo da amostra, de forma resumida pode-se observar a presença de uma rede interligada de carbonetos na superfície tratada. Observa-se também a presença de martensita e austenita retida. Deve-se destacar que esta presença de carbonetos na forma de uma rede interconectada, tende a resultar em uma estrutura com características de altíssima dureza, porém de grande fragilidade, o que sob o ponto de vista mecânico, poderia ser interessante apenas para fins de aplicação que exigem elevada resistência ao desgaste.

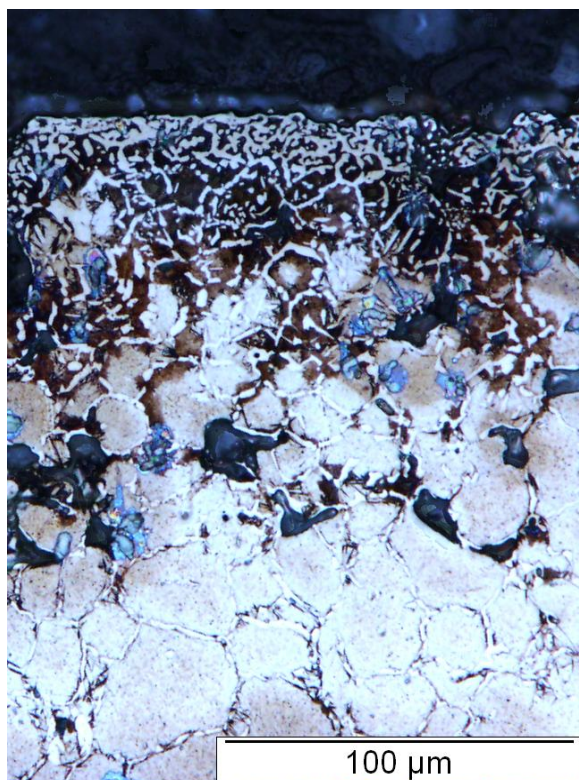


Figura 29 - Micrografia típica da amostra sinterizada-cementada em atmosfera de baixo H₂, na mistura gasosa de 94% Ar + 5% H₂ + 1% CH₄.

A Figura 30 apresenta a imagem de MEV da amostra tratadas para a condição de sinterização estudada. O resultado indica forte texturização da superfície obtida, similar à verificada para a amostra sinterizada-cementada em fluxo de 480 sccm.

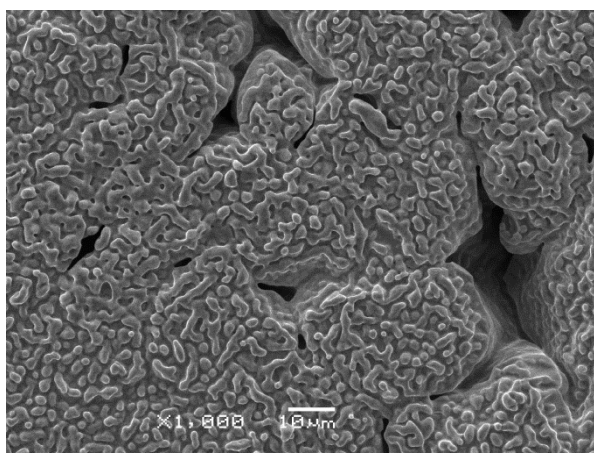


Figura 30 - Aspecto da superfície de amostra sinterizada-cementada em atmosfera de baixo H₂, na mistura gasosa de 94% Ar + 5% H₂ + 1% CH₄.

4.3.4.2 Caracterização das fases na superfície da amostra sinterizada

A Figura 31 apresenta o difratograma da amostra cementação em atmosfera de baixo H_2 , 94% Ar + 5% H_2 + 1% CH_4 . Os padrões de difração obtidos para esta condição de tratamento indicam a presença da fase martensita, aqui representada pelos picos de ferrita ($Fe-\alpha$) de acordo com JCPDS 06-0696, de cementita (Fe_3C), apresentando estrutura ortorrômbica (de acordo com JCPDS 35-0772) e austenita-retida ($Fe-\gamma$), representada pela JCPDS 33-0397. De um modo geral, os resultados aqui obtidos são bastante similares aos verificados para a amostra cementada com fluxo de 480 sccm.

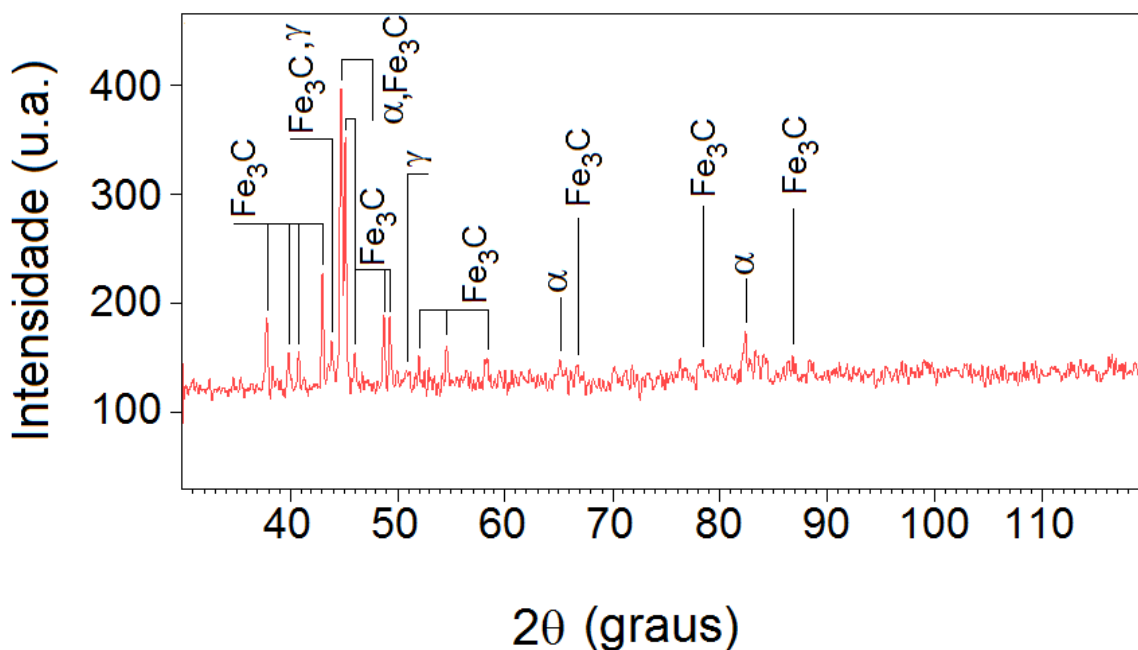


Figura 31 - Difratograma da amostra sinterizada-cementada em atmosfera de baixo H_2 , na mistura gasosa de 94% Ar + 5% H_2 + 1% CH_4 .

4.3.4.3 Caracterização da dureza

Os valores de dureza superficial e o perfil de dureza da amostra tratada na presente condição são mostrados na Tabela 2 e Figura 33, respectivamente. A amostra sinterizada-cementada em atmosfera de baixo H_2 , na mistura gasosa de 94% Ar + 5% H_2 + 1% CH_4 , foi a que apresentou maior dureza superficial, no caso 1120 HV.

4.4 RESULTADOS COMPARATIVOS DA MICROESTRUTURA DAS AMOSTRAS PROCESSADAS EM ATMOSFERAS CONTENDO CARBONO

Na Figura 32 são apresentadas as micrografias da seção transversal das amostras sinterizadas com atmosferas contendo carbono, para um aumento de 500x. A Figura 32 (a, b, c, d, e) mostra a microestrutura das superfícies das amostras sinterizada-carbonitretada, sinterizada-cementada, sinterizada-cementada em atmosfera de baixo H_2 , bem como o aspecto típico do núcleo não alterado quimicamente das amostras tratadas, respectivamente.

A explicação para a grande diferença na microestrutura obtida para a amostra cementada a baixo fluxo (Figura 32c), que foi realizada com fluxo baixo de 120 sccm, quando comparada com as demais microestruturas (Figura 32 a, b, d), que foram sinterizadas com atmosferas contendo carbono com um fluxo de 480 sccm pode estar associada ao efeito do fluxo de mistura gasosa no presente tratamento, similar ao verificado no trabalho de Brunatto (2007). Neste caso, duas hipóteses explicativas poderiam ser alinhavadas:

- a) poder-se-ia supor que a taxa com a qual as espécies contendo carbono são renovadas no plasma com o uso de um fluxo mais baixo (120 sccm) seria menor que a taxa com a qual essas espécies na forma atômica adentrariam por difusão para o interior do material. Assim sendo, o processo de enriquecimento superficial da amostra em tratamento tenderia a ser controlado pela taxa de renovação das espécies contendo carbono presentes no plasma; e, de outra forma,
- b) para o caso do uso de uma maior taxa de renovação (situação de cementação com fluxo de 480 sccm), o processo de enriquecimento superficial da amostra em tratamento tenderia a ser controlado principalmente pela difusividade do carbono para o interior do material.

Deve-se frisar que, para a confirmação de forma definitiva destas duas hipóteses aqui apresentadas, estudos adicionais devem ser realizados, constituindo-se em importante sugestão para trabalhos futuros. Por fim, a título de comparação a figura 32(e) mostra o aspecto típico da microestrutura do núcleo das amostras não alterado quimicamente após o tratamento de sinterização.

A comparação dos resultados obtidos para os tratamentos de cementação realizados para os dois fluxos de mistura gasosa distintos indica que este parâmetro apresenta elevada importância no estudo aqui proposto. Constata-se que a utilização de um fluxo de gás menor possibilita a obtenção de um gradiente de concentração de carbono mais suave e mais homogêneo distribuído ao longo de toda a camada cementada, possibilitando também variações de dureza mais suaves ao longo de toda a referida camada. Deve-se destacar, por fim, a obtenção de camadas com ausência de carbonetos precipitados para o uso de fluxo de gás menor, o que em termos de propriedades relacionadas à resistência a corrosão do material tratado, tendem a ser consideravelmente melhor, ao se comparar com as camadas obtidas quando do uso de um fluxo de gás maior. Por fim, deve-se ter em mente, que a menor renovação das espécies da descarga elétrica, quando do uso de um fluxo menor, é o fator responsável pelos interessantes resultados aqui verificados para a condição de menor fluxo de mistura gasosa, considerando-se a ausência de carbonetos na camada cementada obtida, os quais tendem a fragilizá-la fortemente.

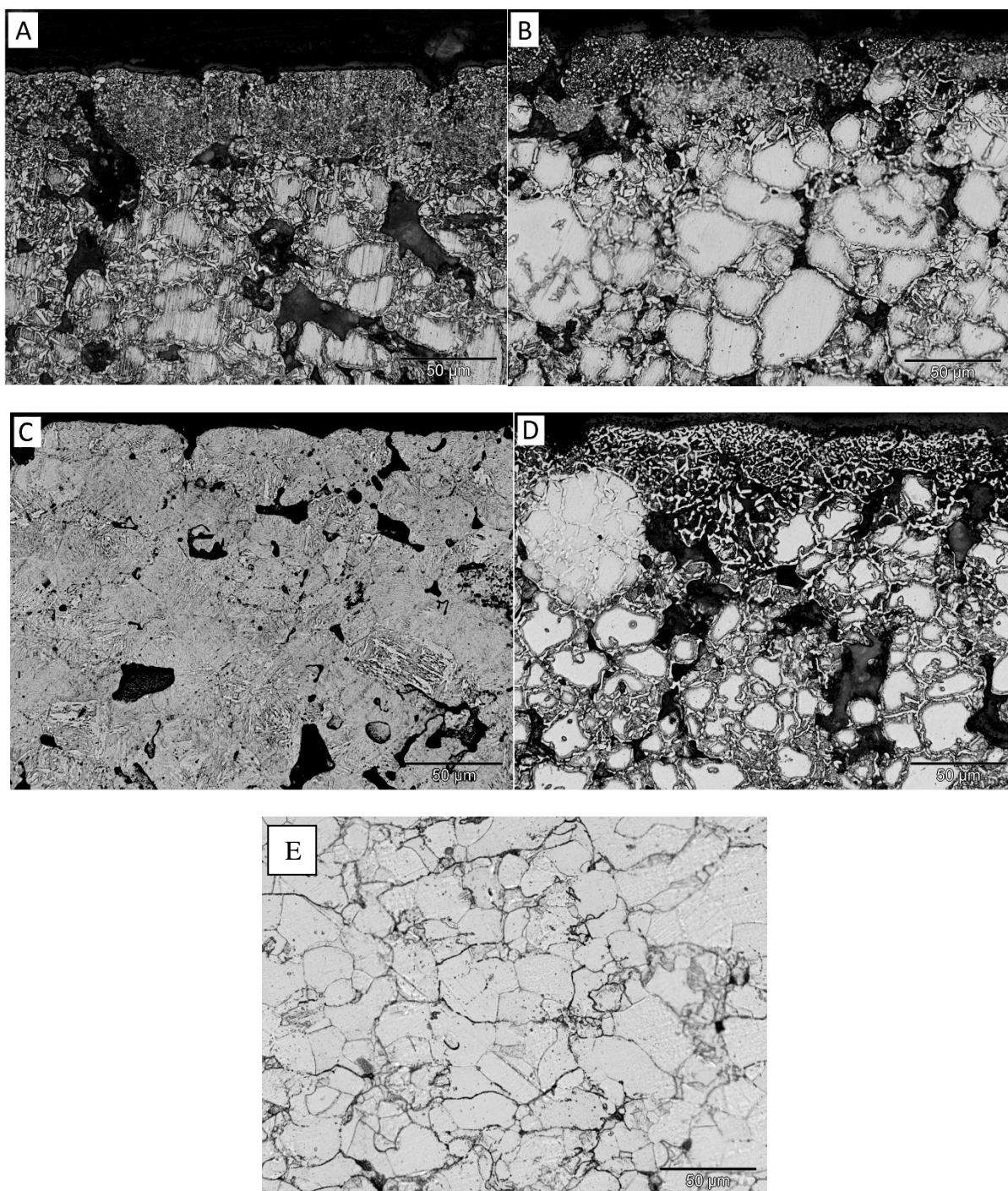


Figura 32 - Micrografias das amostras: a) sinterizada-carbonitretada; b) sinterizada-cementada em fluxo de 480 sccm; c) sinterizada-cementada a baixo fluxo (120 sccm); d) sinterizada-cementação em atmosfera de baixo H_2 ; e e) aspecto do núcleo não alterado quimicamente. Aumento: 500x.

4.5 RESULTADOS COMPARATIVOS DA DUREZA DAS AMOSTRAS PROCESSADAS EM ATMOSFERAS CONTENDO CARBONO

A dureza superficial das amostras processadas é apresentada na Tabela 2. No ANEXO II é apresentada uma tabela de conversão da dureza HV para a escala HRC. Dureza superficial da ordem de 870 HV (66 HRC), 950 HV (69 HRC), 750 HV (62 HRC) e 1120 (s/ equivalência) para as amostras sinterizada-carbonitretada, sinterizada-cementada em fluxo de 480 sccm, sinterizada-cementada a baixo fluxo, e sinterizada-cementação em atmosfera de baixo H₂, respectivamente.

A Tabela 2 - Resultados obtidos para a dureza da superfície usando-se a técnica de medição de microdureza HV e carga de 25 gramas.

Condição	Dureza (HV _{0,025}) / Desvio padrão
Sinterizada-Carbonitretada	870 + 75
Sinterização-Cementação	950 + 150
Sinterização-Cementação a baixo fluxo	750 + 68
Sinterização-Cementação em atmosfera de baixo H ₂	1120 + 125

A Figura 33 mostra o perfil de microdureza das amostras de aço ABNT 410 LHC processadas para as diferentes condições estudadas. No caso da amostra sinterizada-carbonitretada a dureza da superfície, medida no topo da amostra, foi de 870 + 75 HV_{0,025}, sendo que para a profundidade de 750 µm, durezas da ordem de 450 HV_{0,025} podem ser verificadas. A baixa dureza evidenciada para o núcleo da amostra é forte evidência de que este sofreu um processo de recozimento, sendo que as condições de resfriamento aqui obtidas foram suficientes para temperar tão somente a superfície carbonitretada. Para a amostra sinterizada-cementada em fluxo de 480 sccm, a dureza da superfície, medida no topo da amostra, foi de 950 + 150 HV_{0,025}, sendo que para a profundidade de 750 µm, durezas da ordem de 500 HV_{0,025} podem ser verificadas. A baixa dureza evidenciada para o núcleo da amostra é aqui também observada, dando forte suporte à hipótese de que o núcleo da amostra foi tão somente recozido. Para a amostra sinterizada-cementada em fluxo baixo, a dureza da superfície, medida no topo da amostra, foi de 750 +

68 HV_{0,025}, sendo que para a profundidade de 750 μm , durezas da ordem + de 220 HV_{0,025}, correspondendo à dureza do núcleo, podem ser verificadas. A baixa dureza evidenciada para o núcleo da amostra é aqui também observada, dando forte suporte à hipótese de que o núcleo da amostra foi tão somente recozido. A comparação dos resultados obtidos para os tratamentos de cementação realizados para os dois fluxos de mistura gasosa distintos indica que este parâmetro apresenta elevada importância no estudo aqui proposto. Constata-se que a utilização de um fluxo de gás menor possibilita a obtenção de um gradiente de concentração de carbono mais suave e mais homogêaneamente distribuído ao longo de toda a camada cementada, possibilitando também variações de dureza mais suaves ao longo de toda a referida camada. A menor dureza superficial aqui obtida e o gradiente de dureza mais suave para o interior da peça, neste caso, é devido a obtenção de camadas com ausência de carbonetos precipitados para o uso de fluxo de gás menor, o que em termos de propriedades relacionadas à resistência a corrosão do material tratado, tendem a ser consideravelmente melhor, ao se comparar com as camadas obtidas quando do uso de um fluxo de gás maior, conforme já apresentado. Por fim, as propriedades de dureza verificadas para a amostra sinterizada-cementada em atmosfera de baixo fluxo de H₂, a qual comparativamente apresentou a maior dureza superficial de todas as condições de estudo, está de acordo com as características da microestrutura obtida, que é caracteristicamente formada por uma rede interligada de carbonetos, tendendo a ser extremamente frágil, conforme já discutido.

Deve-se destacar ainda que, conforme visto anteriormente (LIPPOLD, 2005), para maiores teores de carbono, o campo de estabilidade da fase austenita se expande, formando estruturas completamente martensíticas. Um maior teor de carbono resulta em uma martensita mais dura e, portanto, mais frágil a qual é mais propensa à fratura induzida por hidrogênio e por fratura frágil. Tal aspecto merece ser enfatizado, pois uma das amostras submetida à condição de cementação apresentou fratura quando a mesma foi submetida ao processo de embutimento a quente em baquelite, após corte, para a avaliação metalográfica, provavelmente pelo fato das amostras aqui estudadas não terem sido, em nenhum momento, submetidas ao tratamento de revenimento.

Por fim, para os casos das amostras sinterizadas-cementadas em atmosfera de baixo H_2 e carbonitretadas, uma provável condição de transformação das superfícies tratadas no presente aço, pode ter resultado na transformação deste, da classe dos inoxidáveis, para um aço do tipo ferramenta, considerando-se os elevados níveis de dureza obtidos nas superfícies tratadas. Neste caso específico, acredita-se que para um aço apresentando inicialmente 0,008% C e 12,5% Cr, em peso, ao ter sua superfície enriquecida para valores da ordem de 2% C, mantendo-se seu teor de cromo inalterado, ter-se-ia a formação de um novo aço na superfície, similar ao aço ferramenta do tipo indeformável para trabalho a frio ABNT D6. Considerando-se que a cementita tem dureza da ordem de 750 HV e que martensitas de alto-carbono nos aços tendem a não superar o valor de 1000 HV (usualmente não passando de 67 HRC ou 900 HV, segundo ANEXO II), de acordo com Thelning (1984), a maior dureza superficial aqui obtida (no caso de 1120 HV) provavelmente pode ser atribuída também à uma provável e intensa precipitação de carbonetos de cromo em uma matriz martensítica, porém a fase carboneto de cromo não foi evidenciada nos DRX obtidos, conforme já apresentado.

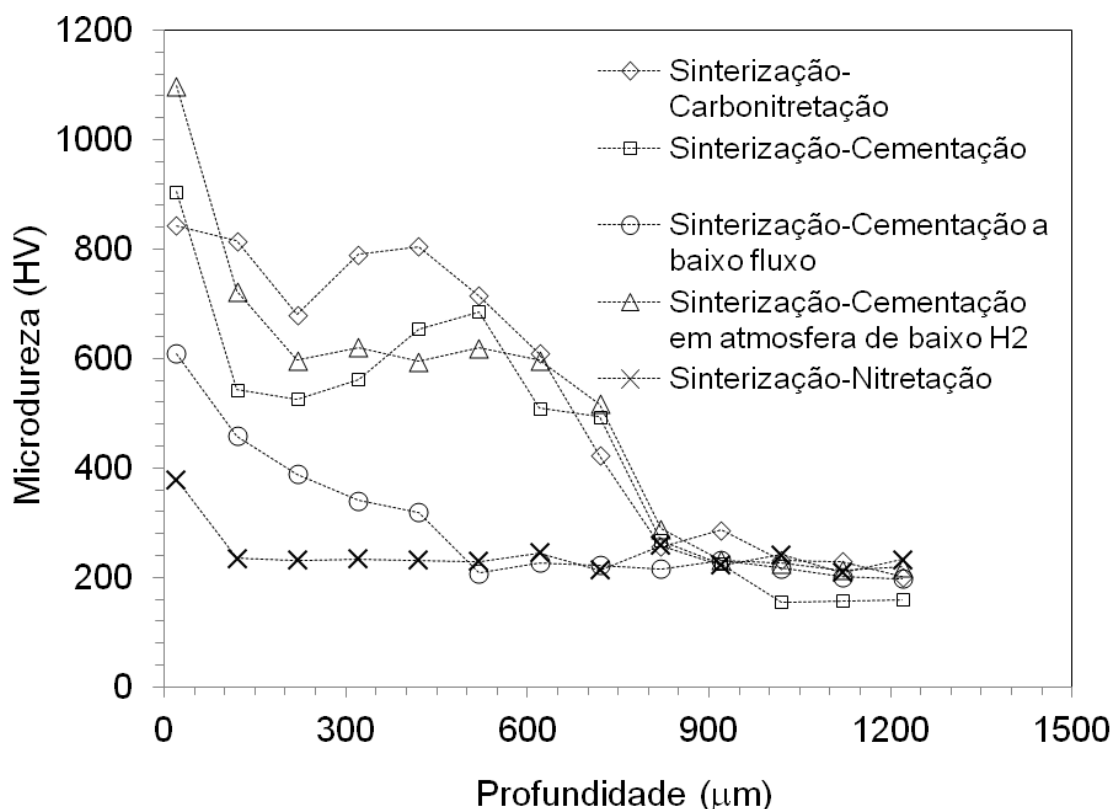


Figura 33 - Perfis de dureza das amostras sinterizada-carbonitretada; sinterizada-cementada em fluxo de 480 sccm; sinterizada-cementada a baixo fluxo (120 sccm); sinterizada-cementação em atmosfera de baixo H_2 ; e sinterizada-nitretada,

4.6 RESULTANTES COMPARATIVOS DA MORFOLOGIA DA SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS PROCESSADAS EM ATMOSFERAS CONTENDO CARBONO

Pode-se observar ainda na Figura 34, diferentes morfologias de superfície, as quais são provavelmente decorrentes dos mecanismos envolvendo sputtering e redeposição de átomos presentes nas superfícies em tratamento, típicos da interação plasma-superfície dos processos assistidos por plasma, conforme apresentados em Chapman (1980). A explicação para as diferentes morfologias obtidas neste estudo está longe de ser alcançada, sendo que estudos adicionais sistemáticos procurando detalhar as relações existentes entre os parâmetros da descarga elétrica e os acabamentos superficiais obtidos se fazem necessários, ficando como sugestão como trabalhos futuros.

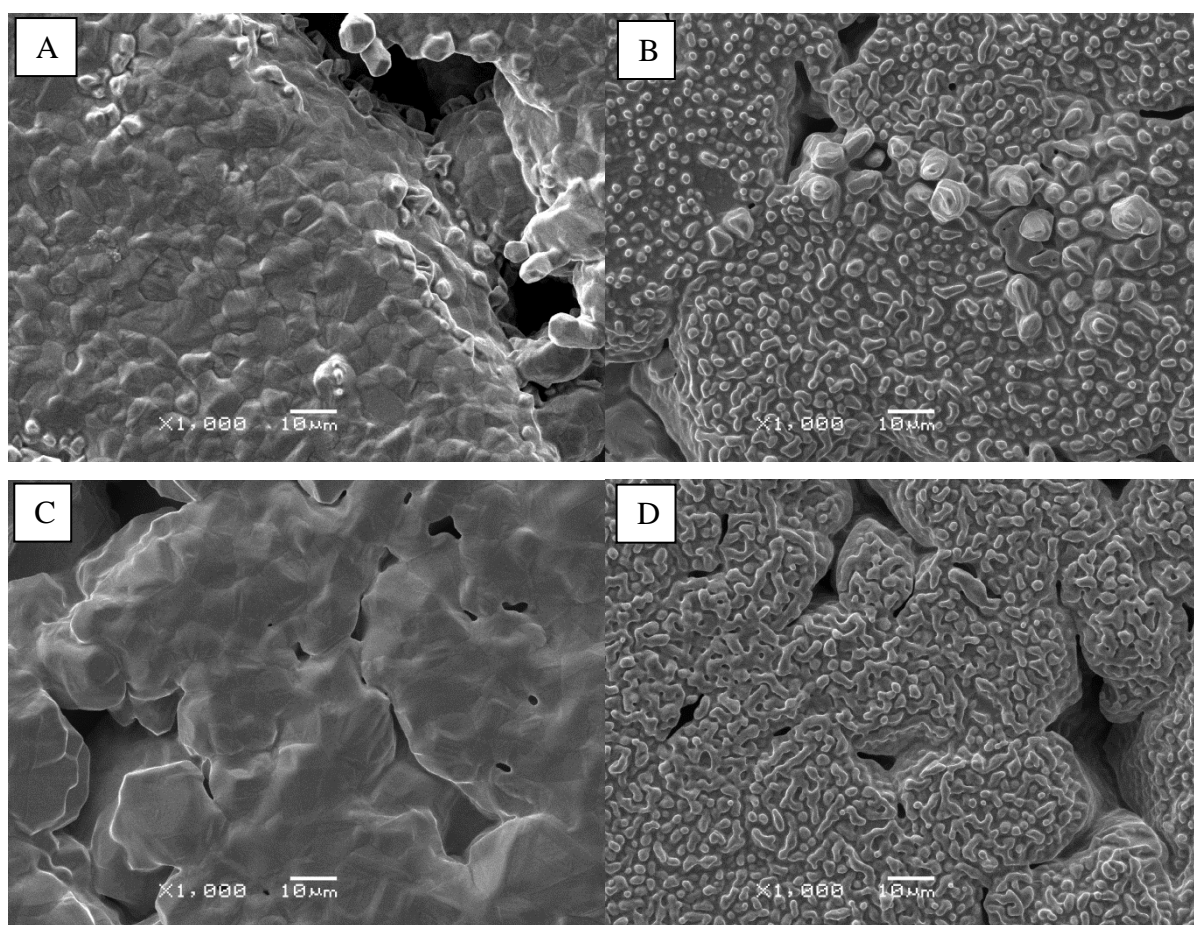


Figura 34 - MEV da amostra sinterizada-carbonitretada; b) sinterizada-cementada em fluxo de 480 sccm; c) sinterizada-cementada a baixo fluxo (120 sccm); d) sinterizada-cementada em atmosfera de baixo H_2 .

5 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente trabalho foram estudadas rotas alternativas de processamento por plasma do aço inoxidável 410 LHC, na qual a sinterização foi associada simultaneamente à diferentes tratamentos abrangendo nitretação, cementação e carbonitretação. Os resultados aqui obtidos apresentam-se promissores, ao menos para a condição de atmosfera contendo carbono sob baixo fluxo, na medida em que camadas cementadas com ausência de carbonetos precipitados foram obtidas, adequando-se o fluxo de mistura gasosa, para valores consideravelmente baixos (da ordem de 120 sccm). De forma resumida foram obtidas as seguintes conclusões:

- O tratamento simultâneo de sinterização + nitretação resulta em um pequeno endurecimento da superfície tratada. O uso da atmosfera de 60% N₂ + 20% Ar + 20 % H₂ na temperatura utilizada de 1100 °C aliada à taxa de resfriamento aqui estudada deve ser evitado, pois levou à obtenção de um sinterizado fortemente fragilizado.
- Apesar de não ter sido evidenciado o problema de sensitização para as amostras sinterizadas em atmosferas contendo carbono, um estudo específico do comportamento à corrosão das amostras tratadas abrangendo o uso de temperaturas de sinterização mais elevadas e taxas de resfriamento maiores deve ser realizado, no sentido de se garantir a ausência de sensitização da liga sinterizada;
- Os tratamentos simultâneos de sinterização + carbonitretação e sinterização + cementação sob alto fluxo de gás, apresentam potencialidade bastante limitada, dado aos problemas associados à intensa precipitação de fases carbonetos, nas respectivas camadas tratadas, a qual pode resultar em forte fragilização do aço tratado;
- O tratamento simultâneo de sinterização + cementação sob baixo fluxo de gás, apresenta bom potencial para aplicações futuras, dada a ausência aparente da precipitação de fases carbonetos nas camadas superficiais obtidas, podendo ser otimizado futuramente tanto para fins de aumento de resistência ao desgaste como também no sentido de manter a resistência à corrosão do material tratado.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como contribuição para a realização de trabalhos futuros, sugere-se:

- Ampliar os estudos da influência do fluxo de mistura gasosa, da temperatura de sinterização e da taxa de resfriamento nos tratamentos aqui realizados;
- Executar uma caracterização por DRX mais prolongada ou por outro método, no caso a difratometria por ângulo razante (*Glancing*), para que a qualidade dos difratogramas obtidos possa ser melhorada vindo a evidenciar eventuais fases presentes no material tratado, aqui não evidenciadas pela técnica/equipamento utilizado;
- Executar o revenimento das amostras sinterizadas, lembrando que em nenhum momento qualquer das amostras passou por este tratamento. Para depois serem avaliadas novamente para possíveis mudanças de suas características;
- Procurar explicar detalhadamente as diferentes morfologias superficiais aqui evidenciadas e obtidas via MEV, em função das diferentes condições estudadas; e
- Realizar um estudo detalhado do comportamento a corrosão das superfícies tratadas.

REFERÊNCIAS

- ALLENSTEIN, A. N.; LEPIENSKI, C. M.; BUSCHINELLI, A. J. A.; BRUNATTO, S. F. **Plasma Nitriding of CA-6NM Steel: Effect of H₂ + N₂ Gas Mixtures in Nitride Layer Formation for Low N₂ Contents at 500 °C.** Materials Research, v. 13(4), p. 1-6. 2010.
- ALLENSTEIN, A. N.; CARDOSO, R. P.; MACHADO, K. D.; WEBER, S.; PEREIRA, K. M. P.; DOS SANTOS, C. A. L.; PANOSSIAN, Z.; BUSCHINELLI, A. J. A.; BRUNATTO, S. F. **Strong evidences of tempered martensite-to-nitrogen-expanded austenite transformation in CA-6NM steel.** Materials Science and Engineering A. p 569-572, 2012.
- ALPHONSA, I.; CHAINANI, A.; RAOLE, P. M.; GANGULI, B.; JOHN, P. I. **A study of martensitic stainless steel AISI 420 modified using plasma nitriding.** Surface and Coatings Technology, v. 150, p. 263-268, 2002.
- ASM Metals HandBook Volume 07 - Powder Metal Technologies and Applications, 1997
- ATLAS ZUR WÄRMEBEHANDLUNG DER STÄHLE. vol 1, Verlag Stahleisen mbH, Dusseldorf, Germany, 1954.
- BACCI, T; BORGIOI, F; GALVANETTO, E; PRADELLI, G. **Glow-discharge nitriding of sintered stainless steels.** Surface and Coatings Technology 139; 2001.
- BATISTA, V. J. **Desenvolvimento do processo de sinterização de materiais metálicos por plasma.** Florianópolis, 1998. 90f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico.
- BATISTA, V. J.; BINDER, R.; KLEIN, A. N.; MUZART, J. L. R. **Sintering iron using an abnormal glow discharge.** The International Journal of Powder Metallurgy vol. 34, n. 8, 55-62, 1998.
- BINDER, C. **Avaliação do desempenho de componentes de ferro sinterizado nitretados por plasma em reator de escala industrial.** Florianópolis, 2006. 78 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais
- BRUNATTO, S. F.; MUZART, J. L. R. **Influence of the gas mixture flow on the processing parameters of hollow cathode discharge iron sintering.** Journal of Physics, 40, 3937–3944; 2007
- BRUNATTO, S. F. **Estudo e desenvolvimento do processo de sinterização de compactados de ferro com enriquecimento superficial simultâneo de elementos de liga em descarga elétrica de cátodo oco.** Tese de Doutorado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, UFSC, 2000.

BRUNATTO, S. F. **Nitreção por plasma de ferro sinterizado**. 1993. Dissertação de Mestrado-Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico.

CARDOSO, R. P. **Estudo numérico e experimental do processo de deposição e difusão de níquel via plasma em amostras de ferro na configuração ânodo-cátodo confinado**. Florianópolis, 2003. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

CHAPMAN, B. N. **Glow Discharge Processes**. Sputtering and Plasma Etching. Ed John Wiley & Sons Inc. 1980.

CHASOGLOU D.; HRYHA E.; NORELL M.; NYBORG L. **Characterization of surface oxides on water-atomized steel powder by XPS/AES depth profiling and nano-scale lateral surface analysis**. 2013. Applied Surface Science 268.

CLARET, R.; **Aços Inoxidáveis Ferríticos e Martensíticos**. Seminário Inox 2000, ACESITA, 2000.

COBOS, A. **Estudo da descarbonetação durante a sinterização por plasma de aço carbono**. Florianópolis, 2003. 71 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

CORENGIA, P.; YBARRA, G.; MOINA, C.; CABO, A.; BROITMAN, E. **Microstructure and corrosion behaviour of DC-pulsed plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel**. Surface & Coatings Technology 187; 2004

DASA, J.; CHANDRA, K.; MISRA, P.S.; SARMA, B. **Hardness and tensile properties of Fe–P based alloys made through powder forging technique**. Materials Science and Engineering A 479 (2008) 164–170

DONG, X.; HU, J.; WANG, H.; LIU, S.; GUO, Z. **A study on carbon concentration distribution and microstructure of P/M materials prepared by carbusintering**. The Key Lab of Automobile Materials, Ministry of Education, College of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130025, Pages 3776-3782. China, 2009.

ESCOBAR-ALARCON, L.; VILLARREAL-BARAJAS, J. E.; CAMPS, E.; MUHL, S.; HARO-PONIATOWSKI, E.; ROMERO, S.; SALINAS, B. **Thermoluminescent response of carbon nitride thin films deposited by laser ablation**. Original Research Article. Materials Science and Engineering: B, Volume 90, Issues 1–2, 7 March 2002, Pages 79-83

FUCHS, H. C. **Estudo do tamanho de grão em amostras de ferro sinterizadas em descarga elétrica de cátodo oco**. Curitiba, 2008. 118f Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

FUSÃO, D. **Estudo da extração de ligantes e da sinterização assistidas por plasma de peças produzidas por moldagem de pós por injeção**. Florianópolis, 2007. 217 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

GARCÍA, C.; MARTIN, F.; BLANCO, Y. **Effect of sintering cooling rate on corrosion resistance of powder metallurgy austenitic, ferritic and duplex stainless steels sintered in nitrogen**. Corrosion Science 61, Pages 45-52, 2012

GERMAN, R. M. **Powder Metallurgy Science**. 2nd ed., MPIF, New Jersey, USA, 472 p., 1994.

GETHIN, D. T. **An Investigation of Powder Compaction Processes**. The International Journal of Powder Metallurgy, V. 30, n. 4, p. 385 - 407, 1994.

GUTIÉRREZ E.; ARTURO J. **Extração de ligantes e sinterização por plasma de metal duro**. Florianópolis, 2002. [187] f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

HAMMES, G.; PAVANATI, H. C.; PERIN, L. L.; BINDER, C.; KLEIN, E A. N. **Estudo da cementação de ferro puro sinterizado e enriquecido superficialmente com molibdênio em plasma dc**; 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

HÖGANÄS HANDBOOK FOR SINTERED COMPONENTS.

<http://hoganas.com/en/Segments/PM-Components/Downloads/Handbooks/>
acessado em 12/07/2012

IACocca, R. G.; GERMAN, R. M. **A Comparison of Powder Particle Size Measuring Instruments**. The International Journal of Powder Metallurgy, V. 33, n. 8, p. 35 - 48, 1997.

JEONG, M. S.; YOO, J. H.; RHIM, S. H.; LEE, S. K.; OH, S.I. **A unified model for compaction and sintering behavior of powder processing**. Finite Elements in Analysis and Design, Volume 53, June 2012, Pages 56-62

JINKA, A. G. K.; BELLET, M. **Hot Forging of a P/M Connecting Rod: Three-Dimensional Computer Model**. The International Journal of Powder Metallurgy, V. 32, n. 3, p. 255 - 258, 1996.

JONES, P.; **Densification Strategies for High Endurance P/M Components**. The International Journal of Powder Metallurgy, V. 33, n. 3, p. 37 - 44, 1997.

KIM, K.T.; CHO, J.H. **A densification model for mixed metal powder under cold compaction**. International Journal of Mechanical Sciences, Volume 43, Issue 12, December 2001, Pages 2929-2946

KIM, K.T.; JEON, Y.C. **Densification behavior of 316L stainless steel powder under high temperature**. Materials Science and Engineering A245 (1998) 64–71

KIM, Y. B.; JANG, D.H.; SEOK, H.K.; KIM, K.Y. **Fabrication of Fe–Si–B based amorphous powder cores by cold pressing and their magnetic properties.** Materials Science and Engineering: A, Volumes 449–451, 25 March 2007, Pages 389-393.

KIM, S, K.; YOO, J, S.; PRIEST, J, M.; FEWELL, M, P. **Characteristics of martensitic stainless steel nitrided in a low-pressure RF plasma.** Surface and Coatings Technology 163 –164; 2003.

KLEIN, A. N.; CARDOSO, R. P.; PAVANATI, H. C.; BINDER, C.; MALISKA, A. M.; HAMMES, G.; FUSÃO, D.; SEEGER, A.; BRUNATTO, S. F; and MUZART, J. L. R. **DC Plasma Technology Applied to Powder Metallurgy:** an Overview, Plasma Science and Technology 15 (2013) 1-12.

LENEL, F. V. **Powder Metallurgy** - Principles and Applications. New York, USA, Metal Powder Industries Federation, 588 p., 1980.

LI, R.; SHI, Y.; WANG, Z.; WANG, L.; LIU, J.; JIANG, W. **Densification behavior of gas and water atomized 316L stainless steel powder during selective laser melting.** Applied Surface Science, Volume 256, Issue 13, 15 April 2010, Pages 4350-4356.

LI, C. X.; BELL, T. **A comparative study of low temperature plasma nitriding, carburising and nitrocarburising of AISI 410 martensitic stainless steel.** Materials Science and Technology, vol 23 no 3, 2007.

LI, C. X.; BELL, T. **Corrosion properties of plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel in 3.5% NaCl and 1% HCl aqueous solutions.** Corrosion Science 48 (2006) 2036–2049

LIPPOLD, J. C.; KOTECKI, D. J. **Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels.** John Wiley & Sons, Inc. 1st ed., New Jersey, USA, 357 p., 2005.

LIU, S.; HU, J.; WANG, H.; GUO, Z.; YU, C.; CHUMAKOV, A. N.; BOSAK, A. **A study on microstructures and properties of P/M valve seats of hot forging by laser irradiation.** Optics & Laser Technology 39 (2007) 758–762

LIU, S.; ZHANG, H., HU, J. **Effect of carburizing on densification behavior and mechanical properties of Fe–2%Ni–x%Cu alloys.** Materials & Design, Volume 32, Issue 7, August 2011, Pages 3686-3691.

LO, K. H.; SHEK, C.H.; LAI, J. K. L. **Recent developments in stainless steels.** Materials Science and Engineering, v. 65, p. 39-104, 2009.

LOURENÇO, J. M. **Evolução microestrutural de ferro puro e ligas ferrosas sinterizadas por plasma.** Florianópolis, 2004. 1 v. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica.

MAFRA, M.; MUZART, J. L. R. **Sinterização por plasma AR-H₂ do aço inoxidável AISI 316L obtido em moldagem por injeção.** Florianópolis, 1999. [100] f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico.

MALISKA, A. M.; EGERT, P.; DE SOUZA, A. R.; SPELLER, C. V.; KLEIN, A. N. **Influence of oxygen in a plasma nitriding process.** Journal Of Materials Science 32 6375-6382; 1997.

MARCHIORI, R. **Resistência à corrosão de ferro puro enriquecido superficialmente com cromo, níquel ou titânio, depositados durante a sinterização por plasma.** Florianópolis, 2003. 106 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

MENDES, L. A. **Desenvolvimento e validação de um reator piloto para processamento de materiais por plasma.** Florianópolis, 2001. 264 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

PALLINI, M. **Mini Curso Metalurgia Do Pó Mod. 2 – Mercado & Design & Comparação Com Processos Concorrentes.** Metaldyne Dezembro de 2009. Acessado em 15/06/2012 www.recompo.com.br

PAVANATI, H. C.; STRAFFELINI, G; MALISKA, A. M.; KLEIN, A. N. **Dry sliding of plasma-sintered iron—The influence of nitriding on wear resistance.** Wear 265 (2008) 301–310

PAVANATI, H. C. **Sinterização de ferro puro com enriquecimento superficial simultâneo de cromo em descarga elétrica em regime anormal.** Florianópolis, 2005. 190 f. Tese (Doutorado) Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

PAVANATI, H. C.; MALISKA, A. M.; KLEIN, A. N.; MUZART, J. L. R. **Comparative Study of Porosity and Pores Morphology of Unalloyed Iron Sintered in Furnace and Plasma Reactor.** Materials Research, Vol. 10, No. 1, 87-93, 2007

PECKNER, D.; BERNSTEIN, I.M. **Handbook of Stainless Steels.** McGraw-Hill, New York, 1977.

PEREIRA, N. C.; MITTELSTÄDT, F. G.; SPINELLI, A.; MALISKA, A. M.; KLEIN, A. N.; MUZART, J. L. R.; FRANCO, C. V. **Electrochemical and microstructural studies of sintered and sintered-plasma nitrided steel containing different alloying elements.** Journal Of Materials Science 30 4817 4822; 1995.

PETERSON, J. E.; SMALL, M. **Physical Behavior of Water-Atomized Iron Powders: Particle Size Distribution and Apparent Density.** The International Journal of Powder Metallurgy, V. 29, n. 2, p. 131 - 137, 1993.

PINEDO, C. E.; MONTEIRO, W. A. **On the kinetics of plasma nitriding a martensitic stainless steel type AISI 420.** Surface and Coatings Technology 179 (2004) 119–123

PINKERTON, A. J.; LI, L. **The behaviour of water- and gas-atomised tool steel powders in coaxial laser freeform fabrication.** Thin Solid Films, Volumes 453–454, 1 April 2004, Pages 600-605

PORTO, J. P. S. **Aços inoxidáveis planos.** Apostila. 2010

REIS, R. F.; SCHREINER, W. H.; BORGES P. C. **Nitretação do aço inoxidável aisi 316l a altas temperaturas: influência na camada nitretada.** Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v. 25, n. 3, 183-187, 2006.

SANTOS, M. A. dos. **Estudo da remoção de ligantes orgânicos em amostras produzidas por injeção de pós-metálicos usando descargas elétricas.** Florianópolis, 2002. 132 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais.

SCHEUER, C. J.; CARDOSO, R. P.; ZANETTI, F. I.; AMARAL, T.; BRUNATTO S. F. **Low-temperature plasma carburizing of AISI 420 martensitic stainless steel: Influence of gas mixture and gas flow rate.** Surface & Coatings Technology, Pages 5085-5090 2012

SCHEUER, C. J. **Cementação a baixa temperatura do aço inoxidável martensítico AISI 420 assistida por plasma.** Curitiba, 2011. 91f. Dissertação (Mestrado) – Univeridade Federal do Paraná, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais.

SCHEUER, C. J.; CARDOSO, R. P.; MAFRA, M.; BRUNATTO, S. F. **Aisi 420 martensitic stainless steel low-temperature.** Plasma assisted carburizing kinetics, Pages 30-37,2013

SEEBER, A. **Estudo da sinterização de titânio puro em descarga elétrica luminescente em regime anormal.** Florianópolis, 2008. 116 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

SMITH, L. N.; MIDHA, P. S. **On-line Control of Apparent Density: Computer Simulation and Analysis.** The International Journal of Powder Metallurgy, V. 34, n. 3, p. 47 - 55, 1998.

SOUZA, R. M.; IGNAT, M.; PINEDO, C. E.; TSCHIPTSCHIN, A. P. **Structure and properties of low temperature plasma carburized austenitic stainless steels.** Surface & Coatings Technology 204 Pages 1102–1105. 2009

SURI, P.; KOSESKI, R. P.; GERMAN, R. M. **Microstructural evolution of injection molded gas- and water-atomized 316L stainless steel powder during sintering.**

Materials Science and Engineering: A, Volume 402, Issues 1–2, 15 August 2005, Pages 341-348

THELNING, K.-E. **Steel and its heat treatment**. 2nd ed., Great Britain, UK, Butterworth & Co., 678 p., 1984.

THÜMMLER, F.; OBERACKER, R. **Introduction to Powder Metallurgy**. 1st ed., London, UK, The Institute of Materials, 332 p., 1993.

WU, K.; LIUA, G.; HU, B.; MA, W.; ZHANG, Y.; TAO, Y.; LIU, J. **Forging process of a new type high-performance P/M turbine disk superalloy**. Procedia Engineering, Volume 27, 2012, Pages 954-968

ZANETTI, F. I.; AMARAL, T. F.; CARDOSO, R. P.; SCHEUER, C. J.; BRUNATTO, S. F. **Plasma assisted nitriding of tempered and as-quenched AÇO AISI 420 martensitic stainless steel at low temperature**. Surface and Coatings Technology, Volume 214, 15 January 2013, Pages 30-37

(http://www.ifi.unicamp.br/~alvarez/Plasma-LIITS/introducao_a_nitretacao.htm#nitretacao)
Acessado dia 03/04/2011

ANEXO I

ESTUDO PRELIMINAR: DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE ESTUDO ADOTADOS PARA A REALIZAÇÃO DO PRESENTE TRABALHO

Um estudo preliminar com o objetivo de direcionar a escolha dos principais parâmetros que foram adotados neste trabalho foi realizado, no sentido de se atingir aos objetivos aqui propostos, ou seja, o de determinar as potencialidades de se realizar simultaneamente a sinterização e diferentes tratamentos de nitretação, cementação e carbonitretação por plasma, modificando-se basicamente a atmosfera de tratamento através do uso de diferentes misturas gasosas.

Para a realização dos experimentos preliminares de sinterização por plasma em atmosferas contendo nitrogênio, nitrogênio + carbono e carbono, inicialmente, buscou-se utilizar temperaturas próximas às usadas para sinterização de ferro puro (a qual ocorre normalmente entre 1080 e 1150 °C). Neste caso, foram escolhidas três temperaturas distintas, de 1000, 1100 e 1200 °C. Além disso, tempos relativamente curtos em relação ao adotado na prática industrial, como também tempos usuais, foram adotados, tendo sido escolhidos os tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos, no patamar de sinterização, durante o ciclo térmico completo de tratamento.

A sinterização por plasma em atmosfera contendo nitrogênio foi realizada na mistura gasosa de 60% Ar + 20% N₂ + 20% H₂, em volume, usando-se um fluxo de 600 sccm, na pressão de 15 Torr e resfriamento na mesma mistura gasosa de processamento. De forma genérica, previamente à etapa de sinterização, a amostra era submetida a uma etapa de limpeza por plasma durante 10 minutos na temperatura de 400 °C, utilizando-se somente o gás H₂ na pressão de 3 Torr. Os resultados obtidos nesta etapa do estudo indicaram, como esperado, que os melhores resultados em termos de sinterização tendem a ser obtidos com o uso de maiores temperaturas (no caso 1200 °C) e maiores tempos (60 minutos), refletindo-se num maior arredondamento dos poros e, portanto, numa microestrutura melhor sinterizada. A Figura 35 mostra perfis de microdureza típicos obtidos para amostras sinterizadas a 1100 °C e tempos de 30 e 60 minutos. É importante explicar a

diferença verificada para a dureza do núcleo da amostra sinterizada por 30 minutos neste estudo prévio, a qual foi da ordem de $160 \pm 30 \text{ HV}_{0,025}$ e da amostra sinterizada por 60 minutos, a qual foi de $235 \pm 15 \text{ HV}_{0,025}$. Esta diferença, que é cerca de 47% maior acredita-se ser justamente devido a este maior tempo de sinterização, o qual foi duas vezes maior para o presente caso, resultando numa melhor sinterização do compactado como um todo, o que é esperado para processos termicamente ativados, ou seja, dependentes da difusão atômica.

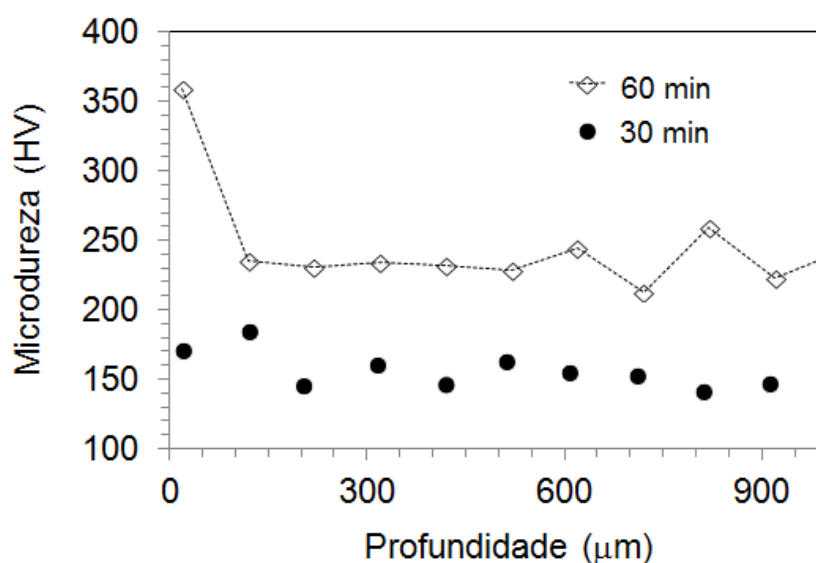


Figura 35 - Perfis de microdureza típicos obtidos para amostras sinterizadas a 1100 °C e tempos de 30 e 60 minutos.

Por outro lado, na abordagem inicial envolvendo sinterizações por plasma em atmosfera contendo nitrogênio + carbono foi adotada a mistura gasosa de 99% (60% N_2 + 20% Ar + 20% H_2) + 1,0% CH_4 , sob um fluxo menor de 480 sccm, também na pressão de 15 Torr (no processamento de amostra sinterizada-carbonitretada). Diferentemente do verificado para o estudo com atmosfera contendo somente nitrogênio, onde os experimentos iniciais transcorreram sem ocorrência de arcos, formação de arcos impediu a ascensão da temperatura acima de 1100 °C, nesta nova condição de estudo, o que explica o porquê de ter-se adotado a temperatura de 1100 °C para a realização do presente trabalho.

Por fim, na abordagem inicial envolvendo sinterizações por plasma em atmosfera contendo carbono somente, estas foram realizadas usando-se uma mistura gasosa a base de 99% (80% Ar + 20% H_2) + 1,0% CH_4 , para diferentes

fluxos. Neste caso, a maior quantidade de argônio na mistura gasosa possibilitou também o uso de pressões mais baixas visando atingir a temperatura de 1100 °C, daí o motivo da escolha da pressão de 9 Torr para os tratamentos de sinterização-cementação e não a de 15 Torr, a qual foi a condição de estudo anteriormente apresentado para a condição de amostra sinterizada-carbonitretada. Deve-se frisar ainda que o uso de pressões menores diminui o risco de mudança do regime da descarga elétrica de abnormal (que é o usado na sinterização por plasma) para o de arco (o qual impede a realização do tratamento desejado).

